

적외선 센서를 위해 흡수층으로서 rf Magnetron Sputtering에 의해 제조된 NiCr 박막의 특성

허성기 · 최은석 · 윤순길[†]

충남대학교 재료공학과

Characteristics of NiCr Thin Films Prepared by rf Magnetron Sputtering as Absorption Layer for Infrared Sensors

Sung-Gi Hur, Eun-Suck Choi and Soon-Gil Yoon[†]

Department of Materials Engineering, Chungnam National University,
Daejeon Science Town, Daejeon 305-764, Korea

(2003년 8월 4일 빙음, 2003년 9월 22일 최종수정본 빙음)

Abstract NiCr thin films were fabricated by rf magnetron sputtering for applying to both the top electrode and absorption layer on Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) thin films for infrared sensors. The rms roughness and resistivity of NiCr films prepared with Ni power of 80 W and Cr power of 50 W showed the most stable oxidation resistance after annealing at 600°C for 5 min in oxygen ambient. The rms roughness and resistivity of NiCr films annealed at 600°C in oxygen ambient were about 20 Å and 70 μΩ·cm, respectively. As-deposited Ni/PZT/Pt and NiCr (Ni 80 W, Cr 50 W)/PZT/Pt structures showed well saturated hysteresis loops. However, in case of the samples annealed at 500°C in oxygen ambient, only NiCr/PZT/Pt showed saturated loops having a remanent polarization of 20 μC/cm². Ultra-thin NiCr films showed a possibility as a top electrode for infrared sensors.

Key words NiCr alloy, roughness, resistivity, infrared sensor, Pb(Zr,Ti)O₃

1. 서 론

강유전체 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) 박막은 비휘발성 메모리 및 MEMS 장치를 포함하여 여러 가지 다양한 응용을 위하여 개발되어 왔다.^{1,3)} PZT 박막의 가장 중요한 응용 분야 중 하나는 초전체로서의 사용이다.^{4,5)} 적외선 센서에서 입사 광선의 흡수는 초전 센서에 의해 전기적 출력 신호의 발생에 관련된 여러 물리적 과정 중에서 첫 번째 과정이다. 고감도 센서로 사용하기 위해서는 흡수가 가능한 효율적으로 수행되어야만 하고 또한 흡수된 에너지는 초전체로 쉽게 이동하여야만 한다. 빠르고 효율적인 에너지 전달을 얻기 위해서는 높은 열전도도뿐만 아니라 낮은 열용량을 갖는 흡수체가 필요하다.

초전센서의 수행에 있어서 상부전극 및 흡수층은 중요한 역할을 하는 것으로 잘 알려져 있다. 그런 경우에 있어서, 흡수체로서 black platinum 및 black gold는 적외선 흡수체의 향상을 위한 상부전극으로 적용되었다.^{6,7)} 그러나 이러한 형태의 검은색 다공층 전극의 심각한 단점은 그 자체가 매우 높은 열 매개체이고, 그 결과 흡수된 에너지 하에서 온도의 하강을 가져온다. 그러한 문제를 극복하기 위한 한 방법은 상부 전극과 흡수층의 역

할을 수행할 수 있는 반투명한 전도성 전극을 사용하는 것이다. 이런 목적을 위한 Ni이 박막 초전 센서에서 일 반적으로 사용되어 왔다.⁸⁾ 그러나 Ni상부전극이 Ni/PZT 계면특성을 향상시키기 위하여 고온 산소 분위기에서 후 열처리하는 동안에 Ni은 쉽게 산화되고 상부 전극으로서의 역할을 수행하지 못한다.

본 연구에서는 강한 산화 저항성을 갖는 NiCr 합금⁹⁾을 PZT 박막을 위한 상부전극으로서 제안하였다. NiCr 합금은 (Ba,Sr)TiO₃(BST)와 Ta₂O₅와 같은 강유전체 박막을 위한 하부전극으로 연구되었다.^{10,11)} 적외선 센서를 위한 PZT 박막에서 상부 전극으로서의 특성을 평가하기 위하여 Si 기판 위에 NiCr 박막을 산소 분위기에서 열처리하여 미세구조 및 비저항 등에 관하여 조사하였다. PZT 박막의 강유전성을 측정하기 위해 lift-off photolithography 방법을 이용하여 상부전극 NiCr을 형성하고, 형성된 구조는 500°C 산소분위기에서 열처리 하였다.

2. 실험 방법

NiCr 전극을 Ni과 Cr multi-target을 이용하여 rf magnetron sputtering에 의해 Si 기판 위에 증착하여 전극으로서의 특성을 평가하고, Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃의 강유전성을 평가하기 위해 PZT/Pt/Ti/SiO₂/Si 기판위에 상부 전극

[†]E-Mail : sgyoon@cnu.ac.kr

으로 형성하였다. Ni증착을 위한 power는 80 W로 고정시켰고 Cr 증착을 위한 power는 0에서 60 W까지 변화시키면서 NiCr 박막의 물리적 및 전기적 성질을 조사하였다. NiCr 전극 및 PZT를 위한 자세한 증착 조건은 Table 1에 요약하였다. 증착된 박막의 두께 및 표면 형상은 주사 전자 현미경 (Scanning Electron Microscopy (SEM), AKASHI DS-130C)을 이용하여 결정하였다. 표면 거칠기는 원자 탐침 현미경 (Atomic Force Microscopy (AFM) Autoprobe CP research, Park Scientific)을 이용하였고, 결정구조 및 결정성은 X선 회절법(X-ray Diffraction Patterns (XRD), Rigaku D/MAX-RC)으로 판명하였다. NiCr 박막의 깊이에 따른 조성 분포는 (Auger Electron Spectroscopy (AES), VG Scientific Microlab 310-D, UK)를 이용하여 확인하였다. 전극의 비저항은 4 단자법 (four point probe, CMT-SR 1000)을 이용하였다. NiCr/PZT/Pt 캐패시터 구조의 강유전성 분석은 RT66A (Radient Technology)을 이용하여 분석하였다. PZT 박막의 전기적 성질의 측정을 위해서 상부 전극은 lift-off photolithography 공정을 통하여 상부 전극($500 \times 500 \mu\text{m}^2$)을 형성하였고, 상부 전극의 열처리는 500°C 산소분위기에서 5 분 동안 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Si 기판위에 Cr의 power에 따라 증착한 NiCr 박막과 600°C 산소분위기에서 5 분 동안 열처리한 박막의 X선 회절 패턴이다. Fig. 1(a)에서 증착된 NiCr 박막은 Cr의 power에 상관없이 잘 형성되고 있음을 나타내고 있다. 그러나 박막 내에 형성이 가능한 Cr 혹은 Ni의 peak은 발견할 수 없었다.¹⁰⁾ 이렇게 형성된 NiCr 박막을 600°C 산소 분위기에서 5분 동안 열처리를 통하여 산화 저항성을 살펴보았다. 이 결과는 Fig. 1(b)에 나타내었다. Fig. 1(b)에서 볼 수 있는 것처럼 Ni 만이 증

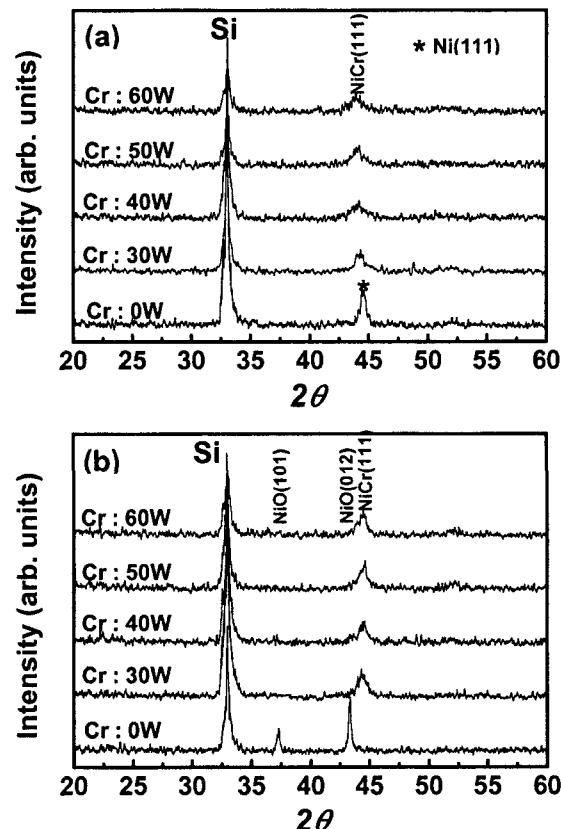


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of 200 nm thick-NiCr alloys (a) as-deposited and (b) annealed at 600°C for 5 min in O_2 as a function of Cr sputtering power.

착된 박막은 NiO로 산화 된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 Cr 이 첨가된 모든 NiCr 박막에서는 NiO가 없는 NiCr(111) 만이 나타났다. 이는 Ni이 Cr이 첨가됨에 따라 NiCr 합금을 형성하면서 산화저항성이 증가된 결과이다.

열처리 전후의 NiCr 합금 박막의 단면 사진을 Fig. 2

Table 1. Deposition conditions of NiCr thin films by rf magnetron sputtering and PZT films by chemical solution deposition (CSD)

Deposition parameters	NiCr	PZT
Substrates		Pt/Ti/SiO ₂ /Si
Target materials	Si(100),PZT/Pt/Ti/SiO ₂ /S	-
Working pressure	Ni and Cr (2 inch)	-
dc power of Ni	6.0×10^{-3} Torr	-
rf power of Cr	80 W	-
Ar gas flow rate	0~60 W	-
Deposition temperature.	50 sccm	-
Annealing temperature	Room temp.	-
Composition	500~600°C for 5min in O ₂	$\text{Pb}_{1.0}\text{Zn}_{0.3}\text{Ti}_{0.7}\text{O}_3$
Coating speed	-	3500 rpm
Baking temperature & time	-	400°C for 10min
Film thickness	5~200 nm	250 nm
Post-annealing		650°C for 1min in O ₂

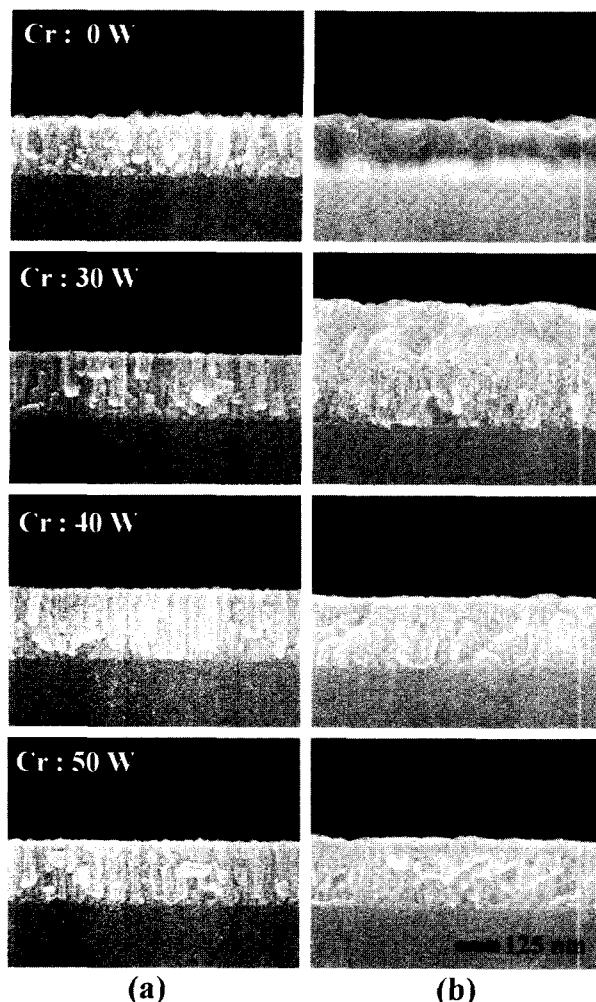


Fig. 2. Cross-sectional SEM images of NiCr alloys (a) as-deposited and (b) annealed at 600°C for 5 min in O₂.

에 나타내었다. 각각의 박막의 두께는 약 200 nm로 고정하였고 600°C 산소 분위기에서 5분 동안 열처리 하였다. Fig. 2(a)의 열처리 전에 Cr이 없는 Ni의 경우 약간 거친 형상을 나타내었고 Cr의 함량이 증가함에 따라서는 거의 변화가 이지 않았다. 그러나 Fig. 2(b)에 나타낸 것처럼 열처리한 후 박막은 Ni의 경우 X 선 회절 패턴에서 보인 것처럼 완전히 산화되어 NiO를 형성한 것으로 보이고 40 W 이상 Cr power가 증가함에 따라 열처리 전후의 형상은 거의 변화가 없었다. 단지 Cr 30 W에서는 부피가 상당히 많이 증가를 하였다. X선 회절 패턴에서는 나타나지 않았지만 NiCr 박막이 완전한 alloy 가 형성되지 못하여 Ni 뿐만 아니라 Cr의 산화로 인한 부피 팽창으로 Fig. 2(b)의 Cr 30 W의 경우와 같은 결과를 보였다.

Fig. 3에 600°C 산소분위기에서 5분 동안 열처리한 박막의 AES 분석 결과를 나타내었다. Fig. 3(a)는 Cr power가 0 W인 Ni 박막이고, Fig. 3(b)는 Cr power가 50 W인 NiCr 박막이다. Fig. 3(a)에서 볼 수 있는 것처럼 Ni 만이 증착된 경우에는 박막이 완전히 산화된 것을 볼 수 있다. 이는 Fig. 1(a)의 X선 회절 분석과 일치

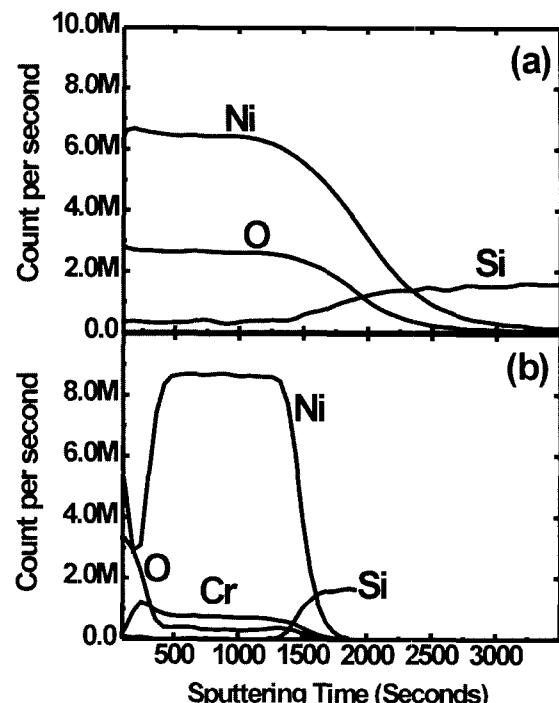


Fig. 3. AES depth profiles of (a) Ni and (b) NiCr (Ni 80 W : Cr 50 W) annealed at 600°C for 5 min in O₂.

하는 결과이다. 그러나 Cr power가 50 W인 NiCr 박막의 경우에는 산소분위기에서 열처리한 후에도 안정한 산화 저항성을 나타내었다. 그러나 NiCr 박막의 표면에 약간 Cr 산화물을 발견할 수 있었다. 따라서 NiCr 박막에서 Cr의 역할이 산화저항성을 나타내는 데에 있어서 중요한 역할을 하는 것을 알 수 있다. 이는 BST/NiCr의 계면에서 발생하는 현상과 동일하다.¹⁰⁾

박막의 거칠기는 Fig. 4에 나타낸 것처럼 Cr power가 20 W까지는 감소하였고 20 W 이상에서는 거의 변화가 없었다. 박막의 거칠기는 Cr power가 20 W 이상에서는 약 20 Å의 값을 나타내었다. 600°C 산소분위기에서 열처리 한 후에 박막의 거칠기는 열처리 전과 비교하였을

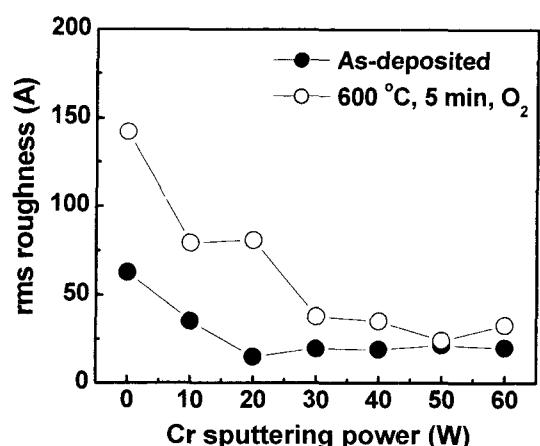


Fig. 4. The rms roughness of NiCr alloys as a function of Cr sputtering power before and after annealing at 600°C for 5 min in O₂.

때 Cr을 함유하지 않은 Ni의 경우에는 상당한 거칠기의 증가를 보였다. 그러나 Cr의 양, 즉 Cr power 가 증가함에 따라 거칠기는 감소하는 경향을 나타내었고 50 W의 Cr power에서 가장 낮은 거칠기(24Å)를 나타내었다. NiCr 박막의 비저항은 Fig. 5에 나타낸 것처럼 열처리 전의 박막의 비저항은 Cr의 함량에 상관없이 거의 일정

한 값을 나타내었다. 그러나 산소분위기에서 열처리 후 NiCr 박막은 Cr 30 W 이하의 power 에서는 Fig. 2의 열처리 후의 단면에서 본 것처럼 표면에 두꺼운 산화층의 형성으로 인하여 급격한 증가($> 10^5 \sim 10^6 \mu\Omega\text{-cm}$)를 나타내었다. 그러나 40 W Cr power 이상에서는 열처리 전과 비교하여 거의 일정한 값을 나타내었다. 이것은 Cr 증착 power가 40 W 이상에서는 NiCr 박막이 탁월한 산화 저항성을 나타내는 것을 의미한다. 거칠기와 비저항의 결과로부터 Cr 증착 power가 50 W의 경우가 다른 조건에 비해 가장 안정한 상태를 나타내었고 그때의 값은 각각 약 20Å과 70 $\mu\Omega\text{-cm}$ 이었다.

Chemical solution deposition 방법을 이용하여 Pt/Ti/SiO₂/Si 기판 위에 증착한 PZT 박막의 특성을 평가하기 위하여 Ni 80 W와 Cr 50 W에서 상부 전극 크기 $2.50 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ 크기로 NiCr의 두께에 따라 PZT 박막의 특성을 평가하였다.

Fig. 6에 상부 전극의 두께에 따른 PZT 박막의 이력곡선을 나타내었다. PZT 박막 위에 상부 전극은 적외선 센서에 적용하기 위하여 얇게(5~15 nm) 증착하였다. Fig. 6(a)와 (b)는 열처리 전의 Ni과 NiCr 박막을 상부 전극으로 하는, 그리고 Fig. 6(c)와 (d)는 PZT와 상부 전극 간의 계면을 향상시키기 위하여 500°C 산소분위기에서 5 분 동안 열처리 후의 Ni과 NiCr 박막을 상부 전극으로

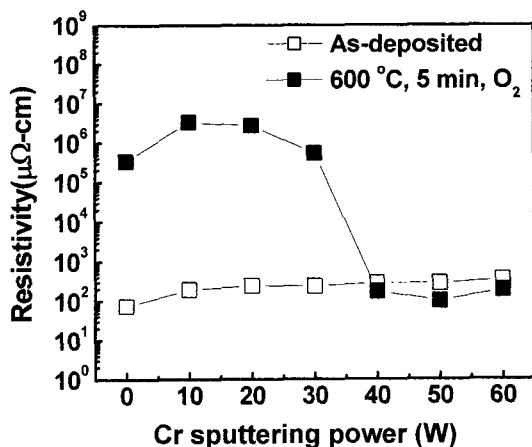


Fig. 5. The resistivity of NiCr alloys as a function of Cr sputtering power before and after annealing at 600°C for 5 min in O₂.

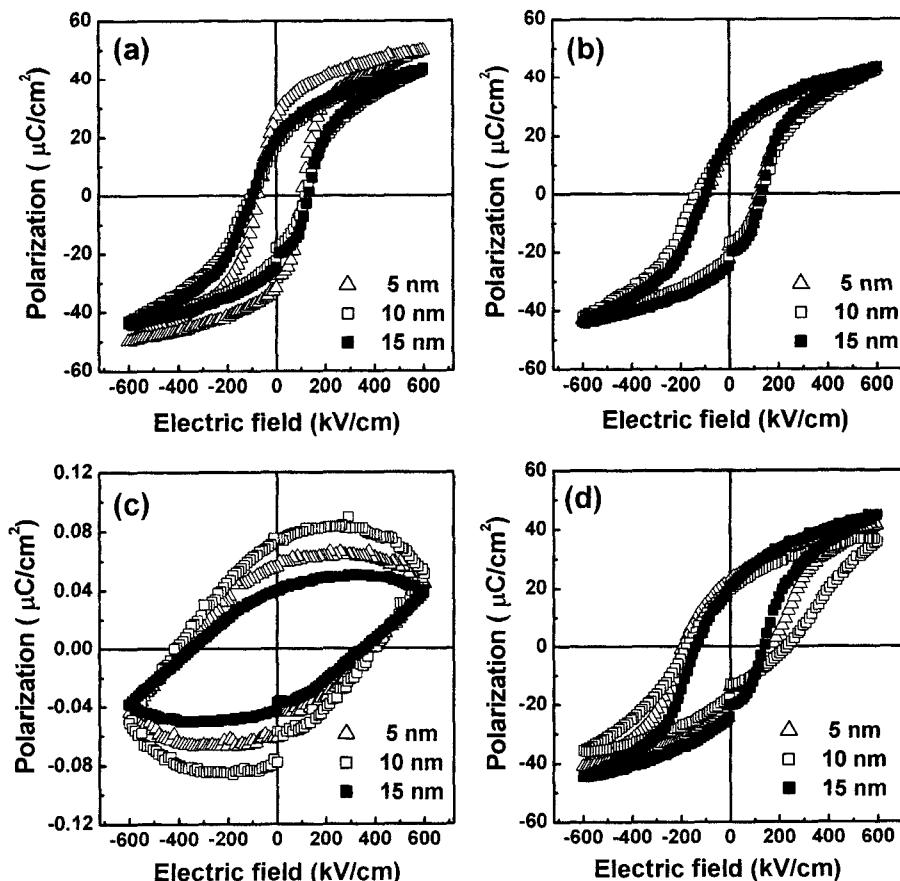


Fig. 6. The hysteresis loops of PZT films; (a) Ni/PZT/Pt and (b) NiCr(Ni 80 W:Cr 50 W)/PZT/Pt structures, and then (c) Ni/PZT/Pt and (d) NiCr(Ni 80 W:Cr 50 W)/PZT/Pt structures annealed at 500°C for 5 min in O₂.

하는 Ni/PZT/Pt과 NiCr/PZT/Pt 구조의 이력곡선이다. 열처리 전의 각각을 상부 전극으로 하는 구조에 있어서는 잘 포화된 곡선을 보여주고 있다. 그러나 산소 분위기에서 열처리 후에는 상부 전극이 Ni 인 경우 PZT 박막의 이력 특성이 거의 사라지고 있음을 볼 수 있다(Fig. 6(c)). 그러나 NiCr 상부 전극을 사용한 후에는 열처리 후에도 그 특성을 그대로 유지하고 있다. 이러한 결과로부터 Ni 을 상부 전극으로 사용하였을 경우에 산소분위기에서 적외선 센서를 위한 상부 전극으로의 역할을 수행할 수 없을 것으로 여겨진다. 반면 NiCr 상부 전극의 경우에는 열처리한 후에도 잘 포화된 이력곡선을 나타내었고(Fig. 6(d)), 그때의 잔류 분극 값은 약 $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 를 나타내었다. 얇은 두께(5~15 nm)의 NiCr 상부 전극은 산소 분위기에서 열적 안정성을 나타낸다.

4. 결 론

NiCr 박막을 적외선 센서를 위하여 PZT 박막의 상부 전극 및 흡수층으로서 동시에 적용하기 위하여 rf magnetron sputtering으로 제조하였다. Cr의 증착 power에 따라 제조된 NiCr박막은 NiCr외에 다른 상이 없는 단일 상을 얻을 수 있었다. Ni 80 W와 Cr 50 W에서 형성된 NiCr 박막의 거칠기 및 비자항이 600°C 산소 분위기에서 5분 동안 열처리 후에도 에서 가장 낮은 값을 보였고 그 값은 각각 약 20\AA 과 $70 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ 이었다. PZT/Pt 위에 상부 전극으로서 증착된 Ni 과NiCr(Ni 80 W, Cr 50 W)의 박막의 경우 잘 포화된 이력곡선 나타내었다. 그러나 상부 전극과 PZT 간의 계면 특성을 향상시키기 위하여 500°C 산소 분위기에서 5분 동안 열처리한 후에 Ni/PZT/Pt의 경우에는 포화된 이력 곡선을 보이지 않았다. 그러나 NiCr/PZT/Pt 구조의 경우에는 열처리 후에도 잘 포화된 이력곡선을 나타내었고 그때 잔류 분극 값은 약 $20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 를 나타내었다. PZT 위에 형성된 매우

얇은 두께(5~15 nm)의 NiCr 상부전극은 산소 분위기에 서도 열적 안정성을 나타내었다.

감사의 글

This work was supported by the Brain Korea 21 project in 2003 and was partially supported by the Korea Science and Engineering Foundation through the Research Center for Advanced Magnetic Materials at Chungnam National University.

참 고 문 헌

1. H. Adachi, T. Mitsuyu, O. Yamajaki, and K. Wasa, *J. Appl. Phys.*, **60**, 736 (1986).
2. J. Chen, K.R. Udayakumar, K.G. Brooks, and L.E. Cross, *J. Appl. Phys.*, **71**, 4465 (1992).
3. V. A. Yakovlev, G. Mattei, A. Iembo, F. Fuso, E. Arimondo, M. Allegrini, F. Leccabue and B. E. Watts, *J. Appl. Phys.*, **78**, 6321 (1995).
4. Se-Kyoung Sung, Du-Hyun Lee, Hyek-Hwan Choi, Myoung-Kyo Lee and Tae-Ha Kwon, *Journal of the Korea Sensors Society*, **11**, 57 (2002).
5. C. Ye, T.Tamagawa, P. Schiller, D.L. Polla, *Sensors and Actuators A*, **35**, 77 (1992).
6. W. Becker, R. Fettig, W. Ruppel, *Infrared Phys. & Technol.*, **40**, 431 (1999).
7. W. Lang, K. Kuhl and H. Sandmaier, *Sensors and Actuators A*, **34**, 243 (1992).
8. D. Lienhard, F. Heepmann, B. Ploss, *Microelectronic Engng.*, **29**, 101 (1995).
9. W. Bruckner, W. Pitschke, J. Thomas and G. Leitner, *J. Appl. Phys.*, **87**, 2219 (2000).
10. E. M. Lee and S. G. Yoon, *Trans. on EEM*, **4**, 15 (2003).
11. E. M. Lee and S. G. Yoon, *Integr. Ferroelectr.*, **47**, 41 (2002).