

Evaluations of Mn-Ni-Co type thermistor thin film for thermal infrared sensing element

Min-Seok Jeon and Duck-Kyun Choi[†]

Department of Ceramic Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received October 17, 2003)

(Accepted October 24, 2003)

Abstract Mn-Ni-Co type thin films were prepared at various conditions by a rf magnetron sputtering system. At the condition of substrate temperature of 300°C and Ar/O₂=10/0, a cubic spinel phase was obtained. When oxygen was included in process gas, a cubic spinel phase was not formed even after the thermal annealing at 900°C. The thermistor thin film had no other elements except Mn, Ni and Co. The infrared reflection spectra of the thermistor thin films showed that the films had somewhat high reflectance for incoming infrared ray with some angle. The etch rate of the thermistor thin films was about 63nm/min at a condition of DI water : HNO₃ : HCl = 60 : 30 : 10 vol%. The B constant and temperature coefficient of resistance of the thermistor thin films were 3500 K and -3.95 %/K, respectively. The voltage responsivity of the thermistor thin film infrared sensor was 108.5 V/W and its noise equivalent power and specific detectivity were 5.1×10⁻⁷ W/Hz^{1/2} and 0.2×10⁶ cmHz^{1/2}/W, respectively.

Key words Thermistor, Infrared sensor, Thin film, Spinel, Responsivity, Thermal conductance

열형 적외선 센싱소자용 Mn-Ni-Co계 써미스터 박막 특성 평가

전민석, 최덕균[†]

세라믹공학과, 한양대학교, 서울, 133-791

(2003년 10월 17일 접수)

(2003년 10월 24일 심사완료)

요약 rf magnetron sputtering법을 이용하여 Mn-Ni-Co계 써미스터 박막을 증착하였다. 300°C 및 Ar/O₂=10/0에서, cubic spinel 상형성이 이루어졌으며 공정가스에 산소 첨가 시, cubic spinel 상은 열처리를 통해서도 형성되지 않았다. 써미스터 박막은 Mn, Ni, Co 성분 외 다른 이종 성분은 포함되어 있지 않았다. 써미스터 박막에 대한 적외선 반사 특성을 분석으로 증착된 박막은 일정 각도로 입사되는 적외선에 대해 비교적 높은 반사율을 가짐을 관찰할 수 있었다. DI water : HNO₃ : HCl = 60 : 30 : 10 vol%에서 써미스터 박막의 식각 속도는 약 63 nm/min였다. 박막 써미스터의 B상수는 약 3500 K였으며 TCR은 약 -3.95 %/K였다. 전압감도는 약 108.5 V/W였으며 NEP와 specific detectivity는 각각 5.1×10⁻⁷ W/Hz^{1/2}, 0.2×10⁶ cmHz^{1/2}/W였다.

1. 서론

열형 적외선 센서는 물체로부터 방사되는 적외선을 흡수할 때 소자의 온도 상승에 따른 물리적인 특성의 변화를 검출 회로를 이용하여 전기적 신호로 변환하는 검출기를 말하며 자동문 제어, 조명 제어, 침입자 감지기, 열분포 측정 장치 및 비접촉 온도계 등에 이용되고 있다 [1]. 열형 적외선 센서는 양자형에 비해 절대적 검출감도

및 응답속도에서는 매우 열세이나 감도의 파장 의존성이 없으며 상온에서 동작하며 또한 구조가 간단하여 매우 저렴하게 제조할 수 있으므로 폭넓게 사용되고 있다. 적외선 입사에 의한 재료의 온도 변화시 발생하는 물리적 현상으로 분류하면 초전형(pyroelectric), 열저항형(thermo-resistive) 및 열전형(thermoelectric) 적외선 센서로 나뉜다. 이 중 열저항형 적외선 센서는 비교적 높은 감도와 연속 신호를 출력하는 특징을 가지고 있어 초전형 및 열전형 적외선 센서의 장점을 동시에 가지고 있다.

열저항형 적외선 센싱 소자로 Pt, Ti 등이 이용되고 있으며 [2, 3] 이들은 소자 온도가 상승함에 따라 재료의 저항이 선형적으로 증가하는 특성을 보인다. 세라믹으로

[†]Corresponding author
Tel: +82-2-2290-0506
Fax: +82-2-2299-7148
E-mail: msjeon72@freechal.com

는 Mn-Ni-Co계 산화물이 대표적이며 이들은 재료 온도의 상승에 따라 그 저항이 비선형적으로 감소하여 음의 저항온도계수(NTC, negative temperature coefficient) 특성을 보인다. 일반적으로 NTC 서미스터는 천이금속 산화물을 원료 성분으로 구성되어 있는 스피넬형 결정구조 고용체가 대부분이며 이들은 재료의 조성, 제조조건, 결정구조 등에 따라 그 특성이 변화한다. Mn계 산화물은 AB_2O_4 형태의 spinel 구조를 갖고 전도가 일어나기 위해서는 팔면체 위치의 B(Mn)자리에 A(Ni)원자의 치환이 증가함에 따라 호핑 기구(hopping mechanism)에 의해 전기전도가 발행하는 것으로 알려져 있다[4-6]. NTC 써미스터의 저항-온도 특성은 Eq. (1)로 표현된다.

$$R = R_0 \exp \left[B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (1)$$

적외선 입사로 써미스터 소자의 온도가 상승하게 되며 결과적으로 저항이 변하므로 이 변화치를 회로로 전환/검출하므로써 비접촉으로 물체의 온도를 검출할 수 있게 된다. 적외선으로부터 얻어지는 열은 매우 미소하므로 써미스터 소자를 박막화하고 또한 주변과 열적으로 격리시켜 온도 변화가 최대가 되도록 하여야 한다.

Mn-Ni-Co 산화물 이의 산화바나듐(VO_x)을 열형 적외선 센서로 이용하려는 연구가 진행되었다[7-10]. 산화바나듐은 박막 증착시 화학양론 제어가 까다로우며 저항의 온도계수가 $-2\%/K$ 정도로 낮은 편이다. 이와 달리, Mn-Ni-Co계 써미스터는 저항온도계수가 $-4\%/K$ 정도로 매우 크며 조성의 제어로 광범위한 특성을 확보할 수 있는 장점이 있다. Mn-Ni-Co계 세라믹을 적외선 센싱 소자에 이용하려는 연구가 일부 진행되었으나[11, 12], 이들 연구는 박막 자체의 물성 연구에 국한되어 있으며 제작된 멤브레인상에 Mn-Ni-Co 박막 센싱 소자를 일체화한 센서 제작 및 특성 분석에 대한 연구는 부족한 상태이다.

본 연구에서는 cubic spinel 구조의 Mn-Ni-Co계 써미스터 박막을 스퍼터링법으로 Ar/ O_2 비를 달리하여 증착 및 열처리하였고 실리콘을 후면 식각하여 얇은 멤브레인상에 써미스터 박막을 마련하고 이 소자를 패키징하여 전기적 특성 및 센서 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

써미스터 박막은 $Mn_3O_4 : NiO : Co_3O_4 = 70 \text{ wt\%} : 20 \text{ wt\%} : 10 \text{ wt\%}$ 조성의 2인치 소결타겟을 이용하여 스퍼터링되었으며 기판은 열산화막이 형성된 p-type (100) 실리콘 웨이퍼를 $30 \times 30 \text{ mm}^2$ 의 정사각형으로 절단하여 사용하였다. 멤브레인 및 실리콘 식각 마스크 역할을 하는 열산화막(SiO_2)을 습식 산화 방법으로 1000°C 에서

10시간 동안 성장시켰다. 써미스터 박막의 증착은 상향식 rf magnetron sputter를 이용하였으며, 기판의 온도는 300 및 500°C 로 변화시켜 기판 온도에 따른 박막의 특성 변화를 관찰하였다. 공정가스는 Ar과 O_2 이며 Ar/ O_2 의 비를 10/0, 9/1 및 8/2로 변화시켰으며 rf power는 60 W 로 고정하여 증착하였다. 써미스터 박막은 RTA(Rapid Thermal Annealing)방법으로 산소 분위기에서 열처리되었으며 조건은 $700 \sim 900^\circ\text{C}$ 에서 3분 동안 유지시켰다.

써미스터 박막의 패턴 형성을 위해 positive type의 감광제(photoresistor, PR)를 먼저 도포한 후 스핀 코터(spin coater)를 이용하여 코팅하였다. 소프트 베이크 후 에멀전 마스크로 18~20 sec 동안 노광하였다. 현상 후 120°C 에서 30분간 하드 베이크 하여 써미스터 박막에 청용 PR 마스크를 형성하였다. 써미스터 박막의 식각은 습식 방법을 이용하였고 DI water 및 HNO_3 의 양을 고정하고 HCl 양을 달리하였으며 5~10분 동안 식각하여 써미스터 박막의 패턴을 형성하였다.

전극 형성을 위해 써미스터 박막이 패터닝 된 시편 위에 전극용 에멀전 마스크를 이용하여 동일 조건으로 사진식각공정을 수행하였다. 전극 증착은 evaporation 장치를 이용하여 Al을 3000 \AA 증착하였다 PR 스트립 과정을 통하여 감광제 위에 형성된 알루미늄막은 아세톤 용액을 이용하여 감광제와 함께 제거하여 전극 패턴을 형성하였다. 전극막의 보호하기 위해 전면부에 감광제를 도포하고 하드 베이크하였다. 웨이퍼 후면의 산화막을 제거하기 위해 BHF(buffered hydrogen fluoride) 용액으로 약 30분 동안 식각하여 후면 SiO_2 막을 제거하였다. 후면의 실리콘 에칭시 앞면 패턴을 보호하기 위해 테프론 홀더를 제작하여 후면 식각을 수행하였다. 본 실험에서는 실리콘 식각시 TMAH 및 DI water의 혼합 용액의 온도 편차를 줄이기 위해 이중 중탕 항온조를 사용하였고 TMAH의 농도는 20 wt%이며 용액 온도는 90°C 였다.

증착조건 및 열처리에 따른 상형성 분석은 XRD(X-ray diffraction)를 이용하였고 박막의 조성은 WDS(Wavelength dispersive spectroscopy)로 분석하였다. FTIR(Fourier transform infrared) spectrometer를 이용하여 NTC 박막에 대한 적외선 반사 특성을 분석하였다. 사용된 beam splitter는 KBr이며 MCT detector를 사용하였다. 반사각도는 30° 였으며 해상도 4 및 64 스캔으로 분석하였다. 측정시 background의 분석을 위해 SiO_2/Si 시편에 대해 측정된 후 Mn-Ni-Co film/ SiO_2/Si 시편을 분광 분석하여 background를 제거하였다. 전기적 특성을 분석하기 위해 $3 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 로 다이싱된 센서칩은 TO-5로 패키징되었으며 항온챔버내에서 $0 \sim 50^\circ\text{C}$ 에서 5°C 간격으로 저항이 측정되었으며 25°C 에서 전압-전류특성이 측정되었다. 센서의 적외선 응답 특성 분석시 Table 1의

Table 1
Test conditions for thin film NTC thermistor infrared sensors

ITEMS	VALUES
Temp. of Blackbody	500 K
Emissivity	0.99
Diameter	2.5 cm
Distance between blackbody and sensor	6 cm
Sensor area	0.01 cm ²
Infrared power density	2.7 mW/cm ²

조건으로 측정되었다. 써미스터의 저항변화를 검출하기 위해 휘스톤 브릿지 회로가 이용되었으며 발생된 전압은 OP amp로 약 150배로 증폭하여 오실로스코프로 측정하였다.

3. 결과 및 토론

써미스터 박막의 안정된 cubic spinel 상형성 조건을 도출하기 위해 스퍼터링(sputtering)시 기판온도와 Ar/O₂ 비를 변화시켰다. Fig. 1(a)은 300°C의 기판온도에서 Ar/O₂비를 8/2~10/0까지 변화시켜 증착한 써미스터 박막의 상형성 결과이다. Ar/O₂비가 10/0인 경우, cubic spinel 상형성이 이루어졌음을 관찰할 수 있었다. 증착가스 중 산소가 첨가되는 경우, cubic spinel의 주요면인 (311)면 피크가 존재하지 않았고 또한 다른 면들의 피크가 전혀 나타나지 않았다. 이는 스퍼터링 중 산소의 첨가로 플라즈마 가스내의 산소 음이온에 의한 기판에 대한 re-sputtering 효과가 박막 상형성에 방해 요소로 작용한 것

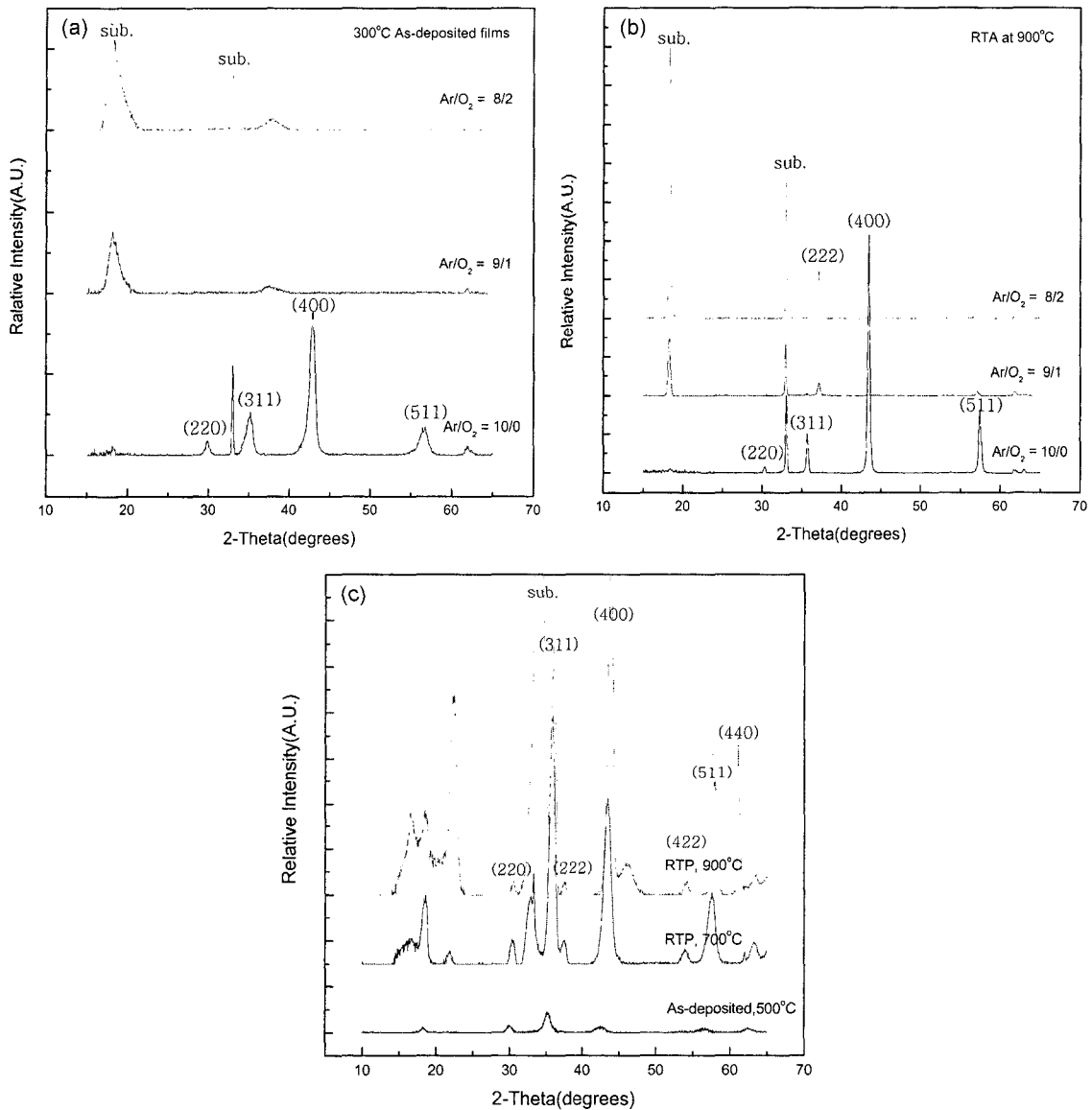


Fig. 1. Phase formations of Mn-Ni-Co oxide thin films; (a) XRD result of films deposited at 300°C with Ar/O₂ ratio, (b) films annealed at 900°C by rapid thermal annealing (deposition at 300°C) and (c) films deposited at 500°C and Ar/O₂ = 10/0 and annealed at 700 and 900°C.

으로 판단된다. 단지, 17° 부근에서 피크들이 주로 형성되었는데 이러한 피크들은 기판과 Mn, Ni, Co의 성분이 일부 포함된 다른 화합물의 미세 결정으로부터 기인한 것으로 판단된다. Fig. 1(b)는 300°C에서 증착한 박막을 각각 900°C에서 RTA(rapid thermal annealing)처리한 후의 XRD 패턴이다. Ar/O₂ = 10/0의 경우, 열처리하기 전과 마찬가지로 cubic spinel상의 다른 상은 관찰할 수 없었으며 결정화가 크게 증가되었다. Ar/O₂ = 9/1 및 8/2에서 증착된 씨미스터 박막은 열처리를 통해서도 cubic spinel상이 전반적으로 형성되지 않았으며 일부 미세결정에서 기인한 것으로 판단되는 (222) 피크만이 관찰되었다. 기판온도 300°C에서 Ar/O₂ 비에 따라 증착한 씨미스터 박막의 XRD 패턴으로부터 박막 증착 시 증착가스 중 산소가 없을 경우에만 cubic spinel상이 잘 형성됨을 알 수 있다. Fig. 1(c)는 Ar/O₂ 비를 10/0으로 고정시키고 기판온도 500°C에서 증착한 씨미스터 박막의 XRD 패턴이다. 열처리 전 씨미스터 박막은 전형적인 cubic spinel상의 미세입자들로 구성되어 있음을 관찰할 수 있다. 결정성을 높이기 위해 700, 900°C 및 산소분위기에서 열처리를 수행하였으며 cubic spinel상의 결정화도는 열처리 온도에 따라 증가되었다. 열처리된 시편은 as-deposited의 경우와 달리 cubic spinel 이외에 다른 상이 공존하고 있음을 볼 수 있으며 이들 다른 상은 열처리 후 냉각 시 형성된 것으로 사료된다.

Fig. 2는 기판온도 500°C, Ar/O₂ = 10/0에서 증착된 씨미스터 박막의 WDS(wavelength dispersive spectroscopy) 결과이다. 씨미스터 박막은 Mn, Ni, Co 성분만을 포함하고 있음을 알 수 있다. Si은 기판으로부터 형성된 것이며 Au 피크는 SEM 분석시 Au 코팅에 의해 형성된 것이다. Mn, Ni, Co 세 성분의 K α 피크로부터 산출된 normalized wt%는 Mn : Ni : Co = 58 : 30 : 11 이었다. 증착된 Mn-Ni-Co 산화물박막은 스퍼터링용 타겟 제작시의 성분과 약간 다른 성분비를 가졌으며 이는 스퍼터

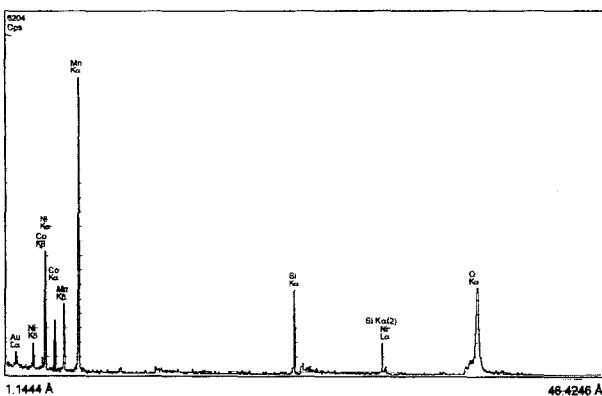
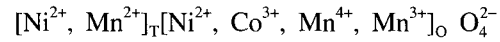


Fig. 2. Wavelength dispersive spectra of Mn-Ni-Co oxide thin film deposited at 500°C and Ar/O₂ = 10/0.

링시 Mn과 Ni의 스퍼터링 yield의 차이로부터 기인한 것으로 판단된다. 소결체의 TEM 분석에서 MnNi₂O₄ 및 NiMn₂O₄의 미세결정이 형성되어 있었으며 2가 Ni 양이온이 octahedral interstices로 일부 치환되었으며 따라서 inverse spinel이 일부 형성되었음을 판단할 수 있다. 따라서, Mn 및 Ni 양이온이 tetrahedral 및 octahedral interstices에 분포하고 있음을 가정할 수 있다. 제작한 Mn-Ni-Co계 산화물박막에서 양이온의 분포는 아래와 같이 예상할 수 있다.



아래첨자 T 및 O는 각각 tetrahedral 및 octahedral interstice를 나타낸다.

감지소자는 패키지 재료에서 방사되는 적외선에도 노출되며 이들 적외선은 감지소자에 일정 각도를 가지며 입사된다. 따라서, 일정한 각도로 입사되는 적외선에 대한 Mn-Ni-Co-O 박막의 반사특성을 분석할 필요가 있다. Fig. 3은 Mn-Ni-Co계 씨미스터 박막의 적외선 반사스펙트럼을 나타낸다. 490 및 620 cm⁻¹에서 두 개의 피크가 관찰되었으며 이는 IR active lattice vibration에 의한 restrahlen 피크가 형성되었음을 관찰할 수 있었다. 이는 Dannenberg *et al.*의 연구 결과와 유사하였으며 이들과 달리 반사 스펙트럼에서 thickness fringe는 나타나지 않았다[13]. 550 cm⁻¹ 및 680 cm⁻¹에서 반사 minima를 관찰할 수 있었으며 이들은 Mn-Ni-Co 박막으로부터 형성된 것이다. 반사 스펙트럼에서 Mn-Ni-Co 씨미스터 박막은 1500 cm⁻¹에서 넓은 피크가 발생하였으며 이는 Mn-Ni-Co-O/SiO₂ 및 SiO₂/Si계면에서의 반사에 기인한

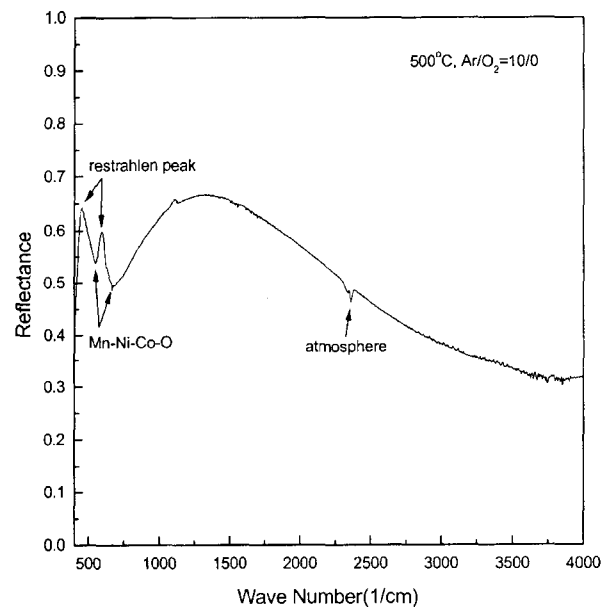


Fig. 3. Reflection spectra of Mn-Ni-Co oxide thin film deposited at 500°C and Ar/O₂ = 10/0.

것으로 사료되며 1000 cm^{-1} 에서 2000 cm^{-1} 범위에서 비교적 높은 반사율을 나타내었으며 이는 표면의 diffuse scattering이 적었기 때문으로 판단되며 결과로부터 패키징 재료로 일정 각도로 입사되는 적외선의 영향을 어느 정도 제거할 수 있음을 알 수 있다.

Mn-Ni-Co계 씨미스터 박막의 패턴을 형성하기 위해 HNO_3 , HCl 및 DI water의 혼합 용액을 이용하여 습식 식각을 하였다. 반응의 정도는 HNO_3 에 비해 HCl이 더 크며 이는 HCl의 Cl 성분이 씨미스터 박막의 금속 성분과의 반응이 매우 활발한 것에 기인하는 것으로 판단된다. 상온에서 HNO_3 과 HCl을 혼합하여 일정시간 반응시킨 용액에 DI-water를 첨가한 경우 Mn-Ni-Co 박막은 식각이 원활이 이루어졌으나 DI-water에 HNO_3 와 HCl 중 하나를 먼저 혼합한 후 다른 하나의 용액을 첨가한 경우에는 식각은 거의 진행되지 않았다. HNO_3 150 ml에 HCl의 함량을 변화시켜 반응시킨 후 DI-water 300 ml를 첨가한 식각 용액에서 Mn-Ni-Co 박막의 에칭속도를 Fig. 4에 나타내었다. HCl의 함량을 50 vol%까지 증가시킬수록 식각은 매우 빠르게 진행되었으며 HCl이 이를 초과할 때 식각속도는 조금씩 증가하였다. DI water : HNO_3 : HCl = 60 : 30 : 10 vol%에서 박막의 식각 속도는 약 63 nm/min였다. HCl의 양이 증가되었을 때, 감광막이 손상되어 패턴 형성에 문제점이 야기되었다.

TMAH 용액으로 후면 식각후 다이싱된 센서칩을 패킹한 후 습도 60% RH의 항온챔버에 충분히 방치한 후 0~50°C의 온도범위에서 5°C 간격으로 챔버 온

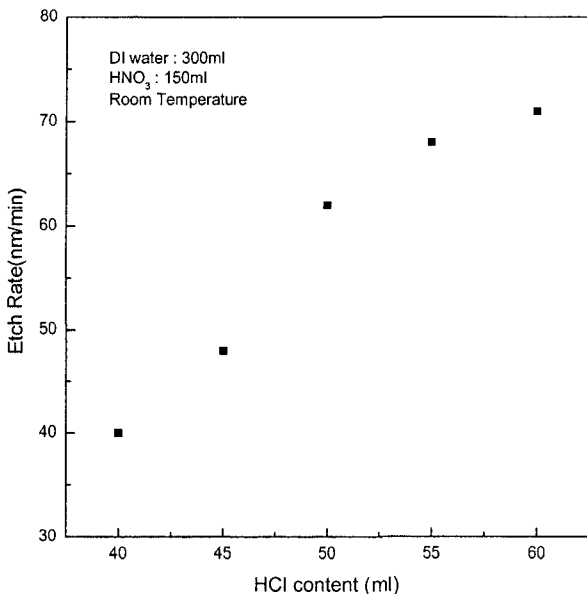


Fig. 4. Etch rate of Mn-Ni-Co oxide thin film with HCl content. The content of DI water and HNO_3 were 300 and 150 ml, respectively. The etch rate of Mn-Ni-Co oxide thin film was 63 nm/min at a condition of DI water : HNO_3 : HCl = 60 : 30 : 10 vol%.

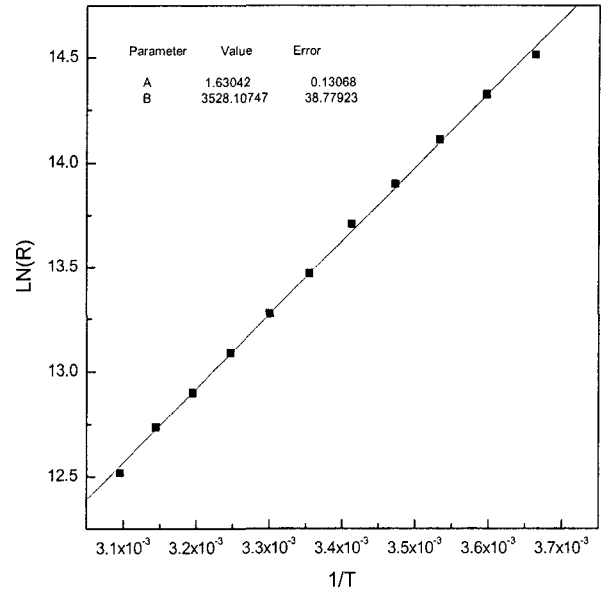


Fig. 5. Ln(R) vs. 1/T characteristics of micro-machined thermistor thin film sensor. The B constant acquired from linear fitting was 3528 K.

도를 변화시켜가며 씨미스터 박막의 저항을 측정하였다 (Fig. 5). 25°C에서 씨미스터 박막의 저항은 약 700 kΩ 이었다. 씨미스터 박막은 온도에 따라 저항은 지수적으로 감소하고 있으며 0/50°C 기준으로 Eq. (1)로 계산된 B정수는 약 3512 K였다. Fig. 5에서 선형 피팅(linear fitting)으로 구한 B정수는 0/50°C 기준으로 계산된 값과 거의 일치하였다. 0/50°C 기준에서 B정수를 이용하여 계산한 씨미스터 박막 소자의 TCR(temperature coefficient of resistance)는 약 -3.95%/K였다. TCR값은 저항-온도 곡선에서 각 온도에서 그래프의 기울기를 의미한다. 따라서, 여러 온도 구간에서 씨미스터 박막 센서의 특성을 분석할 때 온도에 따른 TCR 변화에 주목할 필요가 있다.

씨미스터 박막에 전압 인가 시 자기발열(self-heating) 특성을 분석하기 위해 전압-전류 특성을 측정하였다(Fig. 6). 씨미스터 박막에 인가되는 전압이 증가함에 따라 전류는 선형적으로 증가하여 옴 법칙 특성을 나타내었으며 약 10 V 이상의 인가전압에서부터 선형성에서 다소 벗어나고 있으며 이때 박막내에서 미세한 자기발열이 일어나기 시작하는 것을 관찰할 수 있다. 열방산정수를 계산하는 일련의 과정은 다음과 같다. (I) Fig. 5의 Ln(R) vs. 1/T의 선형 피팅으로부터 구해진 상수 A와 B는 각각 1.63 및 3528.1이었다. (II) 씨미스터 소자에 바이어스가 인가되지 않은 상태에서 $T_a(25^\circ\text{C})$ 에서 소자의 저항(R_{Ta})을 측정한다. (III) 씨미스터 소자에 바이어스를 인가한 다음 소자의 저항(R_T)을 측정한다. (5V) (IV) 바이어스가 인가된 상태에서 전류값을 측정한다. (Fig. 6에서 5 V에서 전류는 7.2 μA이다.) (V) Eq. (2)에 구해진 상수 A, B 그리고 바이어스 인가전후의 소자 저항값 R_{Ta}

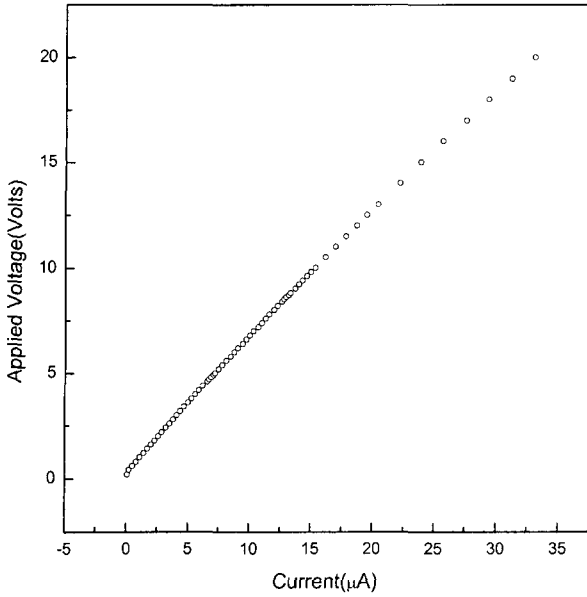


Fig. 6. Voltage vs. current characteristics of thermistor thin film sensor. The thermal conductance was 6.2×10^{-5} W/K and a minute self-heating happened above 10 V.

및 R_T 를 대입하여 바이어스 인가전후의 소자 온도차를 계산한다.

$$T - T_a = \frac{B(\ln R_{T_a} - \ln R_T)}{\ln R_T \ln R_{T_a} - A(\ln R_T + \ln R_{T_a}) + A^2} \quad (2)$$

Eq. (3)에 계산된 온도차값(ΔT) 및 소모전력(P)를 대입 하므로써 열방산정수를 구할 수 있다. 계산된 G 값은 6.2×10^{-5} W/K였다. 즉 멤브레인 상에 형성된 써미스터 박막은 주변과 비교적 충분히 열적 고립(thermal isolation) 되었음을 알 수 있다.

$$P = G \cdot \Delta T = G \cdot (T - T_a) \quad (3)$$

Fig. 7(a)는 제작 완료된 박막 써미스터 센서의 외관을 나타낸다. 센서칩은 실버페이스트로 TO-5헤더(header)에 마운팅되며 Al으로 와이어본딩(wire bonding)되어 단자에 연결되어 있다. Fig. 7(b)는 적외선 응답 특성을 나타낸다. 최대 출력 63.1% 기준으로 구한 시간응답성은 약 200 msec였다. 시간응답성은 센싱 소자의 열전도성($G_{Thermal}$)과 열용량($C_{Thermal}$)과 다음과 같은 관계를 가진다.

$$\tau_{Thermal} = \frac{C_{Thermal}}{G_{Thermal}} \quad (4)$$

열전도성만을 고려할 때 제작된 써미스터 박막 센서는 매우 작은 값을 가지고 있으므로 Eq. (4)에서 볼 때 비교적 큰 시간응답성을 가질 것으로 예상할 수 있다. 그러나, 실제로 측정된 응답성은 200 msec로 비교적 신속

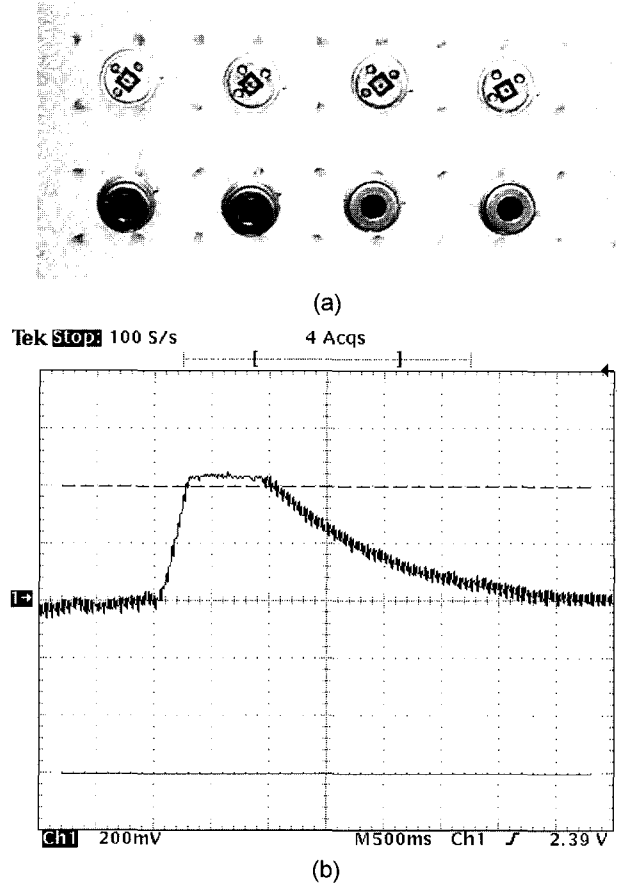


Fig. 7. Voltage output of thermistor thin film; (a) Thin film thermistor IR sensor and (b) Voltage response plot. The voltage responsivity of thin film thermistor was 108.5 V/W.

하였으며 결과적으로 이러한 빠른 응답성은 써미스터 박막의 열용량이 작기 때문인 것으로 판단된다. 또한, 0.01 cm^2 면적의 Mn-Ni-Co 박막은 얇은 멤브레인 상에 형성되어 남아있는 실리콘과 열적으로 격리되어 입사되는 적외선 열의 주변부로의 손실이 적었기 때문으로 판단된다. 설정된 조건에서 적외선 입사에 대해 출력된 전압의 실효치는 약 440 mV였다(증폭배의 감안한 실질 출력전압은 2.93 mV이다). Eq. (6)으로 계산된 써미스터 박막 센서의 전압감도(voltage responsivity)는 약 108.5 V/W였다.

$$R_v = \frac{S}{E \cdot A_d} = \frac{2.93 \text{ mV}}{2.7 \text{ mW/cm}^2 \cdot 0.01 \text{ cm}^2} = 108.5 \text{ V/W} \quad (6)$$

암실 상태에서 측정된 노이즈는 약 $55 \mu\text{VHz}^{-1/2}$ 로 써미스터 박막 센서의 NEP(noise equivalent power)와 specific detectivity는 Eq. (7) 및 Eq. (8)과 같이 계산하며 각각 $5.1 \times 10^{-7} \text{ W/Hz}^{-1/2}$, $0.2 \times 10^6 \text{ cmHz}^{1/2}/\text{W}$ 였다.

$$\text{NEP} = \frac{\text{Noise}}{\text{Reponsivity}} = \frac{N}{R_v} = \frac{55 \mu\text{VHz}^{-1/2}}{108.5 \text{ V/W}} \quad (7)$$

$$D^* = \frac{\text{Responsivity} \times \sqrt{\text{Area}}}{\text{Noise} \times \sqrt{\Delta f}} = \frac{108.5 \text{ V/W} \times \sqrt{0.1 \text{ cm}^2}}{55 \mu\text{VHz}^{-1/2}} \quad (8)$$

Specific detectivity 고려시, 통상의 열형 적외선 센서에 비해 10배 정도 작은 값을 가졌는데 이는 써미스터 박막 소자의 저항이 다소 커서 바이어스 인가시 존슨노이즈의 영향과 증폭회로 자체노이즈로 전체 노이즈값(N)이 증가되었기 때문으로 판단된다. 따라서, 센서 사용시 감지회로의 노이즈를 필터 등을 사용하여 최소화시킬 필요가 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 cubic spinel 구조를 가지는 Mn-Ni-Co 계 박막형 NTC(negative temperature coefficient) 써미스터 센싱 소자를 멤브레인상에 마련하여 센싱 소자의 열고립도를 충분히 향상시킴으로서 비교적 우수한 센서 특성을 가지는 적외선 센서를 제작하였으며 결론을 요약하면 다음과 같다.

기판온도 300°C에서 Ar/O₂ 비가 10/0인 경우에서만, cubic spinel 상형성이 이루어졌다. Ar/O₂=9/1 및 8/2에서 증착된 써미스터 박막은 열처리를 통해서도 cubic spinel 상이 전반적으로 형성되지 않았다. 기판온도 500°C에서 증착된 써미스터 박막은 전형적인 cubic spinel 상의 미세입자들로 구성되어 있었다. 써미스터 박막은 Mn, Ni, Co 성분 외 다른 이종 성분은 포함되어 있지 않았다. 써미스터 박막 에칭 시 DI water : HNO₃ : HCl = 60 : 30 : 10 vol%에서 식각 속도는 약 63 nm/min였다. 실리콘 후면 식각을 통해 멤브레인 구조상에 써미스터 박막을 형성하므로써 열고립특성 향상되었다(G=6.2×10⁻⁵ W/K). TO-5로 패키징된 박막형 써미스터 적외선 센서의 전기적 특성에서 B상수는 3500대의 값을 가졌으며 TCR은 약 -3.95 %/K였다. 써미스터 박막 센서의 전압 감도는 약 108.5 V/W였으며 NEP와 specific detectivity는 각각 5.1×10⁻⁷ W/Hz^{-1/2}, 0.2×10⁶ cmHz^{1/2}/W였다.

참 고 문 헌

- [1] E.H. Puttly, "The applications of pyroelectric devices", *Ferroelectrics* 33 (1981) 207.
- [2] A. Tanaka, S. Matsumoto, N. Tsukamoto *et al.*, "Infrared focal plane array incorporating silicon IC process compatible bolometer", *IEEE Trans. Electron Devices* 43 (1996) 1844.
- [3] K.C. Liddiard, "Thin film resistance bolometer IR detectors", *Infrared Phys.* 24 (1984) 57.
- [4] E.D. Macklen, "Electrical conductivity and cation distribution in nickel manganite", *J. Phys. Chem. Solids* 47 (1986) 1073.
- [5] D.S. Erickson and T.O. Mason, "Nonstoichiometry, cation distribution and electrical properties in Fe₃O₄-CoFe₂O₄ at high temperature", *J. Solid State Chem.* 59 (1985) 42.
- [6] M. Suzuki, "A.C. hopping conduction in Mn-Co-Ni-Cu complex oxide semiconductors with spinel structure", *J. Phys. Chem. Solids* 41 (1980) 1253.
- [7] R.J. Herring and P.E. Howard, "Design and performance of the ULTRA 320X240 uncooled focal plane array and sensor", *SPIE* 2746 (1996) 2.
- [8] H. Jerominek, F. Picard and D. Vincent, "Vanadium oxide films for optical switching and detection", *Opt. Eng.* 32 (1993) 2092.
- [9] C. Chen, X. Yi, J. Zhang and X. Zhao, "Linear uncooled microbolometer array based on VO_x thin films", *Infrared Phys. Technol.* 41 (2001) 87.
- [10] P. Umadevi, C.L. Nagendra and G.K.M. Thutupalli, "Structural, electrical and infrared optical properties of vanadium pentoxide thick film thermistors", *Sens. Actuators A39* (1993) 59.
- [11] P. Umadevi and C.L. Nagendra, "Preparation and characterisation of transition metal oxide micro-thermistors and their application to immersed thermistor bolometer infrared detectors", *Sens. Actuators A96* (2002) 114.
- [12] R. Dannenberg, S. Baliga, R.J. Gambino, A.H. King and A.P. Doctor, "Resistivity, thermopower and the correlation to infrared active vibrations of Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O₄ spinel films sputtered in an oxygen partial pressure series", *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 514.
- [13] R. Dannenberg, S. Baliga, R.J. Gambino, A.H. King and A.P. Doctor, "Infrared optical properties of Mn_{1.56}Co_{0.96}Ni_{0.48}O₄ spinel films sputter deposited in an oxygen partial pressure series", *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 2590.