

Ni-Cr 박막 저항의 특성에 미치는 열처리 조건의 영향

류승록 · 명성재 · 구본급 · 강병돈* · 류제천* · 김동진*

한밭대학교 재료공학과, *(주)케이엠씨테크놀러지

Effect of Annealing Conditions on Properties of Ni-Cr Thin Film Resistor

Sung-Rok Ryu, Sung-Jae Myung, Bon-Keup Koo, Beong-Don Kang*,
Jei-Chun Ryu*, and Dong-Jin Kim*

Department of Materials and Engineering, Hanbat University, Daejeon 305-719

*Korea Microwave Components, Daejeon 300-130

초 록: 최근에 3 GHz 이상의 고주파용 전자부품과 소자의 제조에 낮은 저항온도계수(TCR) 값과 높은 정밀도를 갖는 박막저항이 사용되고 있다. Ni-Cr 박막저항은 낮은 TCR 값과 저항에 대한 높은 안정성 때문에 저항 물질로 사용되는 가장 일반적인 물질이다. 본 연구에서는 Ni₇₂Cr₂₀Al₃Mn₄Si(wt%)이 첨가된 우수한 저항특성을 갖는 S-type의 Evanohm 합금 타겟과 스퍼터링 장비를 이용하여 박막 저항을 제조하였다. 또한 열처리 조건을 200°C, 300°C, 400°C, 500°C로 변화시키면서 고주파 박막 저항의 미세구조와 전기적 특성을 관찰하여 최상의 열처리 조건을 알아보았다.

Abstract: In the electronic components and devices fabrication, thin film resistors with low TCR (temperature coefficient of resistance) and high precision have been used over 3 GHz microwave in recent years. Ni-Cr alloys thin films resistors is one of the most commonly used resistive materials because they have low TCR and highly stable resistance. In this work, we fabricated thin film resistors using Evanohm alloys target(72Ni-20Cr-3Al-4Mn-Si) of S-type with excellent resistors properties by RF-sputtering. Also we reported the best annealing condition of thin film resistors for microwave to observe microstructure and electronic properties of thin film according to annealing conditions(200°C, 300°C, 400°C, 500°C)

Keywords: Thin film, Microwave, Temperature coefficient of resistance, Resistors Evanohm alloys target(72Ni-20Cr-3Al-4Mn-Si)

1. 서 론

수동소자(passive element) 부품의 소형화가 이루어지면서 전자회로의 소형화와 소자의 집적화 기술이 크게 발달하고 있다. 이중 박막저항은 전자회로에서 전류조절 또는 전압분배에 있어서 필수적인 수동소자로 높은 전원손실과 작은 크기,

최상의 동작특성을 충족시켜야 하며, 설계 시 적절한 재료의 선택과, 면적을 감소시키기 위한 저항위상을 고려해야한다. 사용되는 물질에는 순수 금속, 합금, cermet(세라믹과 금속의 합금) 그리고 carbon과 같은 반도체 등이 있는데 이들을 저항 값에 따라 분류하면 3가지 영역으로 나누어진다. 즉 1Ω 미만의 낮은 저항, 10 MΩ 이상의 높은 저항, 그리고 그 중간인 중간 저항 영역으로 구분된다. 낮은 저항을 구현하기 위해 사용되는 대표적인 물질은 CuNi에 불순물로 Mn이 포함된 manganin이란 합

*Corresponding author
E-mail: rsr5135@empal.com

금을 사용하며, 높은 저항에는 Cr-SiO 합금 등을, 더 높은 저항에는 carbon film을 사용한다. Ni-Cr 합금과 Ta-N 등은 중간 영역의 저항물질인데 그 중 Ni-Cr 합금은 정밀 박막저항을 제작하기 위해 가장 일반적으로 사용되는 저항 물질 중의 하나이다.

Ni-Cr 합금을 저항체에 사용하는 주된 이유는 저항변화에 대한 장기 안정도가 좋고, 저항온도계수가 $\pm 10 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 이하로 작은 값을 얻을 수 있고, 면저항도 $10\sim 300 \Omega/\text{sq}$ 로서 중간 영역에서 비교적 넓은 범위의 저항 값을 얻을 수 있으며, 전기적 특성이 우수하기 때문이다. 저항체로 쓰이는 Ni-Cr 합금은 대략 20에서 70 wt%까지의 Cr을 포함하는 조성의 합금을 이용하며¹⁻⁴⁾, 제 3의 원소들을 소량 첨가한 합금을 이용하기도 한다.⁵⁻⁸⁾ 그 대표적인 물질이 Ni, Cr, Al의 합금인 evanohm이다. Evanohm에는 두 가지 type이 있는데 Ni, Cr에 불순물로 Al, Cu가 포함된 합금인 R-type 과 Al, Mn, Si가 포함된 S-type이 있다. Ni-Cr계열 중 evanohm은 매우 우수한 bulk 저항 물질이며 그 중에서도 R-type에 비해 S-type의 비저항이 더 크며 더 낮은 저항온도계수와 열기전력을 가지고 있어 특성이 우수하다. Bulk evanohm S-type의 비저항은 $133 \mu\Omega\text{-cm}$ 이며, 저항온도계수는 $\pm 5 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 로 다른 수동소자와 집적화를 위해 저항이 갖추어야 할 조건($\pm 50 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$)을 만족하며, Cu에 대한 열기전력은 $0.3 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 이하이다. 박막의 열처리하는 장기 안정도를 개선할 뿐만 아니라 저항온도계수 값이 일정하도록 개선시킨다.⁹⁻¹³⁾

초기의 Ni-Cr 박막의 제작은 evaporation 방법을 이용하였으나 Ni과 Cr의 증기압차가 커서 합금 박막의 성분비를 조절하기 어렵다는 것이 밝혀져 최근에는 보다 나은 성분비 재현성을 위해 스퍼터링 방법이 사용되고 있다.¹⁴⁾ 그러나 열처리 조건에 따른 박막의 특성에 관한 연구는 알려져 있지 않아 본 연구에서는 S-type의 evanohm 합금 타겟을 이용하여 RF 스퍼터 방법으로 제작한 후, 열처리 효과에 의한 Ni-Cr 박막의 면저항 특성, 박막 표면의 거칠기, 막의 결정성 여부를 알아보고, zero에 가까운 저항온도계수를 갖는 박막저항의 열처리 조건을 조사해 보았다.

2. 실험방법

$\text{Ni}_{72}\text{Cr}_{20}\text{Al}_3\text{Mn}_4\text{Si}$ (wt%) 합금 타겟을 사용하여 Ni-Cr 박막을 500 nm의 SiO_2 가 올려진 가로, 세로 $15 \times 15 \text{ mm}$ 크기의 Si 웨이퍼(100) 위에 RF 스퍼터링법으로 제작하였다. 이때 초기 진공도를 10^{-6} torr , 작업 진공도를 5 mTorr로 하였으며 막의 균일성(uniformity)이 가장 좋은 증착조건인 공급전력(power)을 250 watt, 기관과 타겟사이의 거리를 100 mm로 하여 실험하였다. 시편은 Fig. 1과 같은 패턴으로 photo-lithography의 lift off 방식을 이용하여 저항과 전극 패턴을 형성하였다. 먼저 패턴 전체에 photoresist (PR) 작업을 한 후 Ni-Cr 박막을 스퍼터링을 이용하여 증착하였고, 다시 PR을 제거한 후, 이 박막 위에 다시 전극을 올리기 위해 전극 패턴 PR 작업을 하였으며 thermal evaporator로 Ti 50 nm와 Au 200 nm 두께로 전극을 증착한 후, PR을 제거하였다. Au 전극을 올리기 전 Ti를 올려주는 이유는 기관과 전극사이의 접착력(adhesion)을 좋게 하기 위함이다. 전체적인 시편 제조 공정을 Fig. 2에 나타내었다.

Photo-lithography의 lift off 방식으로 단차를 만든 후 증착된 박막의 두께를 α -step 500 장비를 이용하여 측정하였고, $200\sim 500^\circ\text{C}$ 에서 열처리 한 후, 박막의 면저항을 측정하였고, Ni-Cr 박막의 열처리에 따른 결정성을 확인하기 위해 XRD pattern을 분석하였다. 또 박막 표면의 거칠기를 AFM (atomic force microscope)를 사용하여 확인하였으며 제작된 시편을 25°C 에서 125°C 까지 분당 0.33°C 의 간

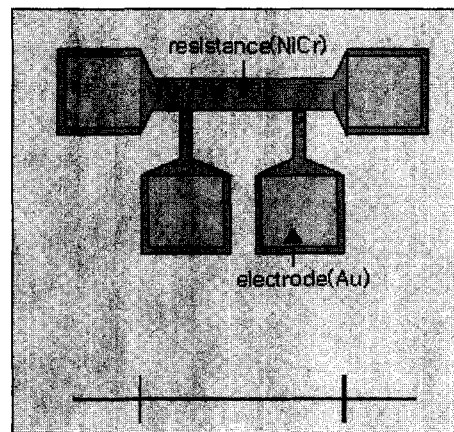


Fig 1. Pattern of 4-terminal resistance and electrode.

Substrate cleaning	
↓	
Primer HMDS spin coating	30 sec. at 4000rpm
↓	
Photoresist(PR) spin coating	30 sec. at 4000rpm (S1813)
↓	
Soft bake	1 min 30 sec. at 90°C
↓	
Alignment and Exposure	Exposure time 30 sec
↓	
Development	AZ340 : H ₂ O = 1 : 5
↓	
Inspection	
↓	
Hard bake	1 min 30 sec. at 110°C
↓	
Sputtering or evaporation	
↓	
PR remove and cleaning	PR remove by acetone

Fig. 2. Process of sample manufacturing.

격으로 온도를 올리고 내리면서 온도에 따른 저항 값의 변화율을 Siganton 사의 hot chuck station을 이용하여 측정 한 후 다음과 같은 식으로 저항 온도 계수(Temperature Coefficient of Resistance; TCR)를 측정하였다.

$$TCR = \frac{1}{R(T)} \frac{dR(T)}{dT} \quad \text{or} \quad \frac{R(T_1) - R(T)}{R(T)(T_1 - T)} \quad (1)$$

여기서 $T_1 > T$ 이다.

3. 결과 및 고찰

공급전압을 250 watts, 기관과 타겟사이의 거리를 100 mm로 놓고 시간에 따른 막 증착 속도를 α -step 500을 이용하여 측정해 보았다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 증착속도는 시간에 따라 직선적으로 증가 하였으며 이때 막의 증착 속도는 약 13 nm/min임을 알 수 있었다.

박막의 두께를 100 nm로 일정하게 증착한 후,

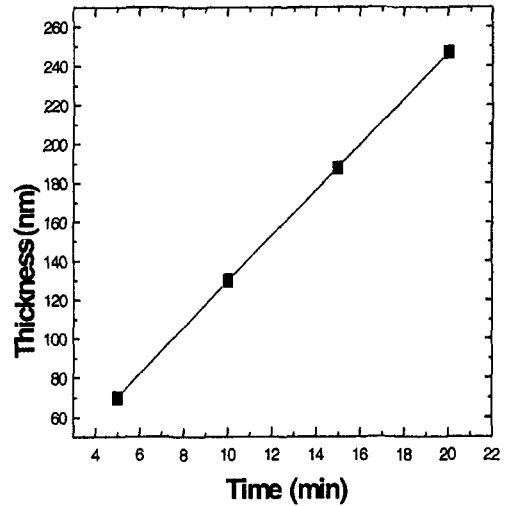


Fig. 3. Thickness vs. time for Ni-Cr thin film on Si.

열처리 온도를 200°C, 300°C, 400°C, 500°C로 변화시키면서 면저항을 측정하여 열처리 온도에 따른 면저항 값의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 as-deposited 상태에서 200°C까지는 grain boundary 내의 원자 재배열과 박막저항의 구조가 계속적으로 결정화됨과 함께 grain들의 크기가 증가하여 면저항이 감소하다가 열처리 온도400°C까지는 산화층 두께의 증가로 인해 면저항이 다시 증가함을 보였다. 그러나 열처리 온도가 더욱 증가하여

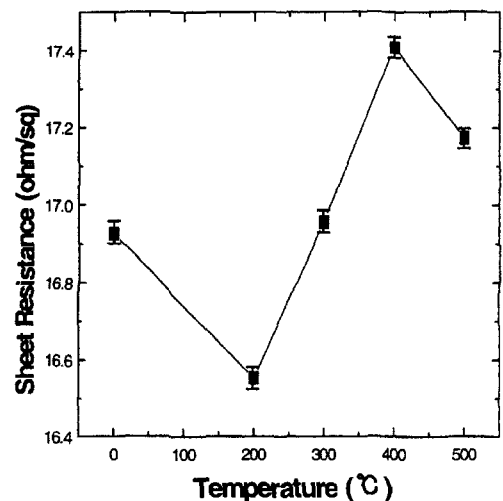


Fig. 4. Sheet resistance vs. annealing temperature for Ni-Cr thin film on Si substrate.

500°C까지는 다시 먼저항이 감소하였는데 이는 산화의 진행은 줄어들면서 계속적인 grain의 성장으로 인해 금속의 전도성질이 더 중요한 요인으로 작용하기 때문으로 사료된다.

Ni-Cr 박막의 열처리에 따른 결정성을 확인하기 위해 XRD pattern을 분석하여 이를 Fig. 5에 나타내었다. 열처리 온도가 증가하면서 더욱 결정화가 일어나 피크의 모양이 날카로워짐을 알 수 있었으며, 300°C에서 산화물로 보이는 잔피크가 나타나기 시작하여 400°C에서 많이 형성되었다가 다시 500°C에서는 잔피크가 없어지는 것을 관찰할 수 있었는데 이는 400°C까지는 막 표면의 산화 영향으로 잔피크가 나타나다가 500°C에서는 산화의 진행보다는 grain의 성장에 의해 상대적으로 잔피크가 관찰되지 않는 것으로 사료된다. 그리고 주 피크인 Ni(111)와 Cr(110) 피크는 중첩되어 나타났다.

순수하고 결정화된 금속에 열을 가하면, 그 저항 값은 증가하다가 다시 열을 식히면 금속의 저항 값은 처음 값으로 돌아가는데 이러한 현상을 가역적이라고 한다. 반면에 열을 가하고 식힌 후 처음 값이 나중 저항 값과 다를 경우도 발생하는데 이를 비가역적이라고 한다.

Si 기판에 as-deposited 상태인 Ni-Cr 박막의 저항온도계수 측정 데이터를 Fig. 6에 나타내었다. 25°C~125°C 사이의 온도 사이클을 2번 진행시켰는데 온도가 올라갈 때와 내려갈 때의 저항 값은

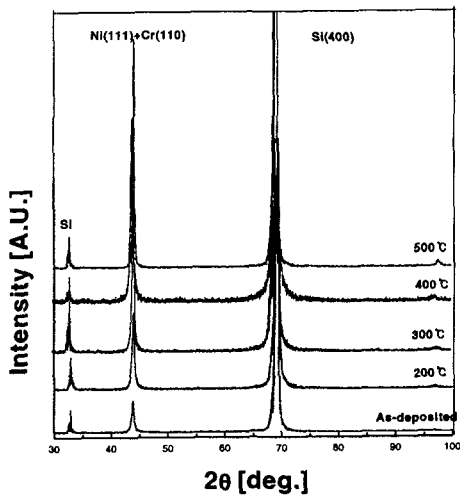


Fig. 5. XRD patterns of various annealing temperature Ni-Cr thin film.

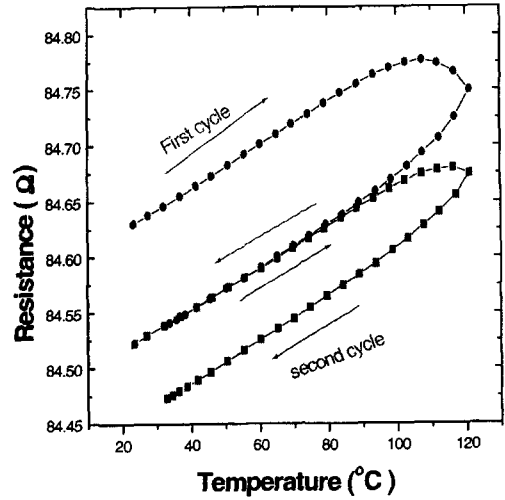


Fig. 6. Variation of resistance vs. temperature cycles for as-deposited film on Si.

비가역적으로 측정되었다. 이러한 변화는 100°C 부위에서 박막의 온도가 올라감에 따라 저항의 감소가 생기기 때문인데, 이는 열처리 효과에 의해 박막저항의 원자가 재배열된 것으로 사료된다.¹⁵⁾ 처음 사이클보다 2번째 사이클이 보다 나은 가역성을 보여주는 것으로 보아 as-deposited 박막이 온도 사이클에 대해 가역적이 되기 위해서는 적당한 열처리 과정이 필요함을 알 수 있었다. 열처리한 Ni-Cr 박막의 저항온도계수 측정 데이터를 Fig. 7에 나타내었는데 원자 재배열이 끝난 후 온도에

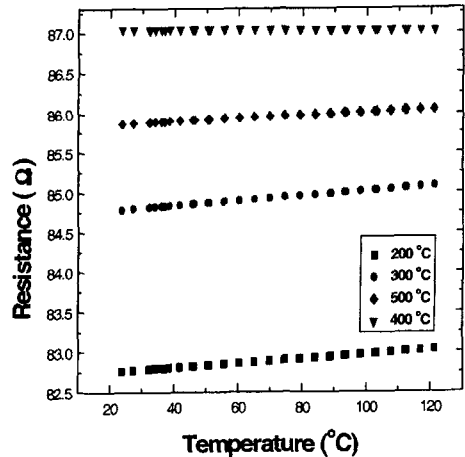


Fig. 7. Variation of resistance vs. temperature cycles for annealed film at 200, 300, 400, 500°C on Si.

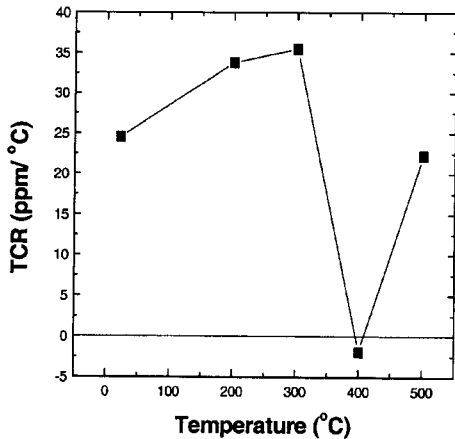


Fig. 8. TCR vs. annealing temperature for Ni-Cr thin film on Si.

대한 저항 값의 변화는 온도 사이클을 올리고 내렸을 때 선형성을 보임을 알 수 있었다. 그리고 200°C, 300°C, 500°C에서 열처리한 박막은 양의 저항온도계수를 가졌으며 400 °C에서는 음의 저항온도계수를 가짐을 알 수 있었다. 각각의 열처리 온도(200, 300, 400, 500°C)에서 저항온도계수를 측정해본 결과 Fig. 8과 같이 나타났다. 그림에서 400°C에서 열처리한 Ni-Cr 박막은 금속의 전도성 질보다는 산화의 영향이 더 크게 작용하여 -2 ppm/°C의 음의 저항온도계수 값을 가졌으며 zero 저항온도계수에 가장 가까이 접근함을 알 수 있었다. 그러나 열처리 온도가 증가하여 500°C에서는 저항온도계수는 다시 양의 값으로 증가하였는데 이는 산화의 진행은 줄어들면서 지속적인 grain의 성장으로 인해 금속의 전도성질이 더 중요한 요인

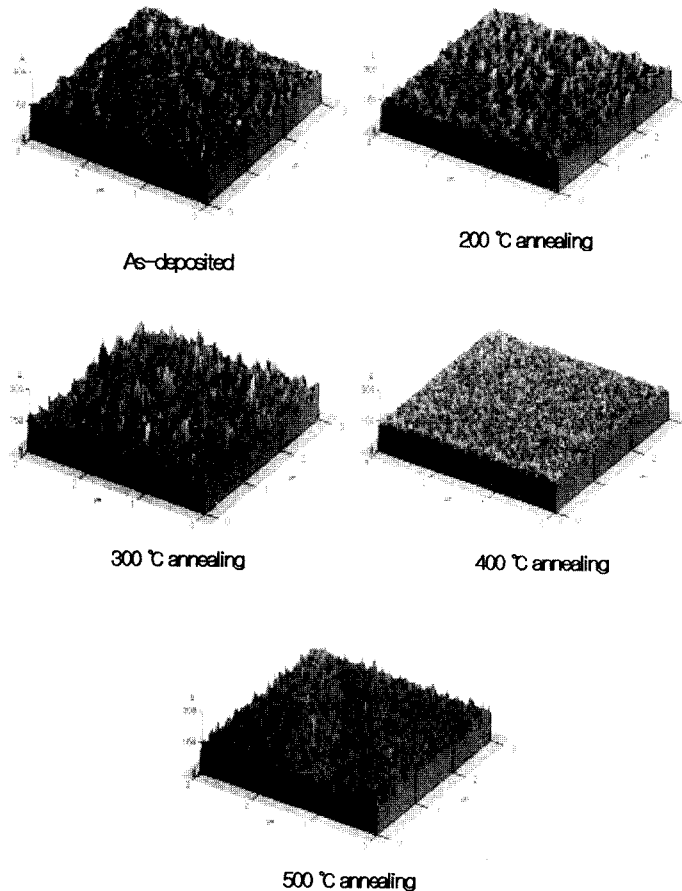


Fig. 9. AFM images of Ni-Cr thin annealed at various temperatures.

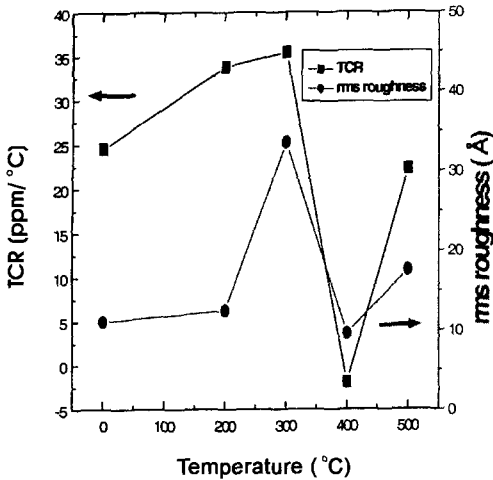


Fig. 10. TCR and roughness vs. annealing temperature for Ni-Cr thin film on Si substrate.

으로 작용하기 때문으로 사료된다.

Fig. 9는 열처리한 박막을 AFM을 이용하여 표면 거칠기를 분석한 결과이다. 그림에서 열처리 온도 300°C까지는 결정 성장의 영향으로 거칠기가 나빠지다가 400°C에서는 grain 성장과 표면산화가 잘 조화를 이루면서 매우 매끄러운 표면을 유지함을 알 수 있었다. 그러나 다시 500°C에서는 다시 표면이 거칠어 졌는데 이는 산화의 진행보다 결정 성장에 의한 grain의 크기가 증가하여 나타나는 현상으로 사료된다.

저항온도계수와 막 표면의 거칠기와의 관계를 알아보기 위하여 두 값을 비교하여 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서 rms roughness 값이 낮게 측정된 시편의 열처리 온도에서 저항온도계수도 낮게 측정되는 것으로 보아 표면 거칠기가 저항온도계수에 영향을 미침을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 실리콘(SiO₂/Si) 기판에 Ni-Cr 박

막을 RF- sputtering 방법으로 증착하여, 시간에 따른 막의 증착속도와 열처리 온도에 따른 면저항, 막의 결정성 여부, rms roughness, 저항온도계수 변화를 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기판과 타겟사이의 거리를 100 mm로하고 공급전력을 250 watt로 하였을 때 막의 증착 속도가 13 nm/min 임을 알 수 있었다.
2. 열처리 온도가 증가할수록 저항온도 특성이 가역적으로 변함을 알 수 있었다.
3. 열처리 온도 400°C에서 제로에 가까운 저항온도계수를 얻을 수 있었으며, 표면 거칠기가 저항온도계수에 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

참고문헌

1. D. S. Campell and B. Hendry, Br. J. Appl. Phys. 16, 1719 (1965).
2. E. Schippel, Exp. Tech. Phys. (Berlin) 24, 361 (1976).
3. A. Belu-Marian, R. Manaila, G. Korony, C. Constantin, and A. Devenyi, Thin Solid Films 139, 15 (1986).
4. M. I. Birjega, S. Popa, V. Sandu, M. Alexe, and C. Sarbu, J. Mater. Sci. Lett. 15, 77 (1996).
5. M. Koltai, Thin Solid Films 116, 221 (1984).
6. E. Schippel, Thin Solid Films 144, 21 (1986).
7. E. Schippel, Thin Solid Films 146, 133 (1987).
8. H. Dintner, R. Mattheis, and G. Vogler, Thin Solid Films 182, 237 (1989).
9. J. H. Mooij and M. Dejong, J. Vac. Sci. Technol. 9, 446 (1972).
10. A. Belu-Marian, Thin Solid Films 139, 15 (1986).
11. M. I. Birjega, C. A. Constantin, I. T. Florescu and C. Sarbu, Thin Solid Films 92, 315 (1982).
12. D. M. Buczek, J. Vac. Sci. Technol. 15, 370 (1978).
13. W. Pitschke and W. Bruckner, Fresenius J. Anal. Chem. 361, 608 (1998).
14. T. Noguchi, J. Korean phys. Soc. 36, L1 (2000)
15. W. Bruckner, W. Pitschke, and J. Thomas, J. Appl. Phys. 87, 2219 (2000).