

Thermal Evaporation법으로 제조한 NiCr 박막의 증착 특성

권 용 · 박용주 · 최승평* · 정 진* · 최광표** · 류현욱** · 박진성[†]

조선대학교 신소재공학과

*조선대학교 물리학과

**조선대학교 에너지자원신기술연구소

(2004년 3월 3일 접수; 2004년 6월 10일 승인)

Deposition Properties of NiCr Thin Films Prepared by Thermal Evaporation

Yong Kun, Yongju Park, Seoungpyung Choi,* Jin Jung,* Gwangpyo Choi,**
Hyunwook Ryu,** and Jinseong Park[†]

Department of Advanced Materials Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

*Department of Physics, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

**Research Institute of Energy Resources Technology, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received March 3, 2004; Accepted June 10, 2004)

초 록

NiCr 합금을 열증발원으로 사용한 thermal evaporation법으로 NiCr 박막을 Al₂O₃/Si 기판 위에 증착시켰다. 이 때 동일한 량의 NiCr 합금을 1회에 모두 증착하는 방법과, 1/2씩 2회 증착하는 방법으로 NiCr 박막을 각각 증착시켜, 박막의 미세 구조에 따른 막의 특성변화를 고찰하였으며, 열처리 온도에 따른 NiCr 박막의 상 변화, 조성변화 및 미세구조 변화를 XRD, AES 및 FE-SEM으로 각각 분석하였다. 열처리 과정에서 박막내부에 존재하는 Cr 성분이 표면 쪽으로 확산하여 산화됨으로써 Cr 산화층/Ni 층/Cr 산화층의 전형적인 다층구조를 형성함을 알 수 있었으며, 특히, 700°C 이상에서는 Ni 층이 Cr 산화층을 통하여 표면 쪽으로 확산됨으로써 표면에 원주형 결정립을 가지는 NiO 층을 형성하였다. 특히 Ni 층이 확산 전의 구조를 유지한 채 표면에 추가적인 NiO 층이 형성되는데, 이는 형성된 Cr 산화층의 확산이 상대적으로 Ni 층에 비하여 어려운데 기인한다.

ABSTRACT

NiCr thin films were fabricated by thermal evaporation method using NiCr alloy as evaporating source. NiCr thin films were annealed at various temperatures in air atmosphere in order to investigate effects of annealing conditions on phase change, composition, and microstructures of NiCr films. Typical multilayer was formed after annealing in air atmosphere. This results from the diffusion and oxidation of Cr toward surface during annealing. In the case of annealing at 700°C, large columnar grains of NiO were formed on Cr-oxide layer through the diffusion and oxidation of Ni over Cr-oxide layer. Especially, NiO layer was formed additionally on surface, sustaining the underlayer structure with the formation of porous Ni layer.

Key words : NiCr thin film, Thermal evaporation, Auger depth profile, Diffusion, Oxidation

1. 서 론

산화물 세라믹 재료와 함께 합금 재료들의 전자 및 반도체 재료로 사용하기 위한 박막화 연구가 활발히 이루어지고 있다. 금속 합금 물질 중에서 NiCr 합금은 비저항이 낮고, 저항온도계수(TCR: Temperature Coefficient of Resistivity)가 거의 zero에 가까워서 저항 및 발열체로서 널리 사용되어 왔고,¹⁻⁵⁾ 전자부품의 소형, 박막, 그리고

경량화에 대응하기 위한 물질로 chip resistor, micro-heater, 전극재료로 활발히 연구되고 있다.^{6,7)} 또한 철강 재료의 수소 취성(hydrogen embrittlement)을 방지하기 위한 코팅 물질로도 연구가 진행되고 있다.^{8,9)}

박막화의 경우, 기판 재료와의 상호 확산에 따른 소자 열화, 실리콘 기판의 절연막으로 주로 사용하는 SiO₂와의 접촉 특성 불량, 그리고 표면 산화 등의 문제가 발생할 수 있는데, 이러한 문제점과 TCR 특성의 향상을 위해 NiCr/CuNiMn/NiCr의 다층 박막화 공정 기술 개발에 노력하고 있다.¹⁰⁻¹²⁾ 또한 NiCr 계의 저항을 낮추어 회로 물질로 사용하기 위해 Cu 첨가와 같은 저 저항체 합금을 형성하려는 연구도 진행되고 있다. 그러나 박막화 시의 증

[†]Corresponding author : Jinseong Park
E-mail : jsepark@chosun.ac.kr
Tel : +82-62-230-7193 Fax : +82-62-233-0302

착 방법 및 열처리 분위기에 대한 박막 특성에 대한 연구가 미흡한 실정이다.¹³⁾

따라서 본 연구에서는 Ni:Cr의 비가 80:20인 NiCr 저항체를 thermal evaporator로 증발시켜 Al₂O₃ 절연막 위에 증착시켜, 열처리 온도에 따른 미세구조와 조성 변화를 조사 분석하였다.

2. 실험방법

NiCr 박막을 형성하기 위해 Ni:Cr의 비가 80:20인 NiCr 저항선을 0.25 g씩 되도록 절단하였다. NiCr을 증착하기 위한 기판은 (100) n-형의 실리콘 단결정을 사용하였고, 기판과 NiCr 증착막과의 절연을 위해서 Al₂O₃ 막을 electron-beam evaporator로 증착하였으며, 이 때 증발원으로 분쇄된 알루미늄 산화물(99.8%, Aldrich Co.)를 사용하였고 E-beam power는 6.7 Kw, 전류는 40 mA 상태에서 산소를 3 sccm 흘려주며 약 120 nm 두께로 Al₂O₃ 절연막을 형성시켰다. 절단한 NiCr 0.5 g을 10⁻⁶ Torr 이하의 진공 상태에서 한번에 증착(1단계 증착)하거나, 0.25 g 증착 후 다시 0.25 g을 장입하여 증착하는 2단계 증착법을 사용하여 NiCr 박막을 증착시켰다. 증착막에 대한 열처리 영향 및 NiCr의 산화 정도를 관찰하기 위하여 공기 중에서 6시간동안 500°C, 600°C, 700°C에서 각각 열처리하였다.

박막의 결정성 및 결정구조를 분석하기 위해서 X-선 회절분석기(Rigaku D-Max IIIA, CuK α =1.5405 Å)를 사용하였고, 단면 및 표면 관찰을 위해서는 주사전자현미경(SEM, Hitachi S-4700)을 이용하였다. 또한, 두께에 따른 조성변화를 관찰하기 위하여 auger electron spectroscopy(Perkin-Elmer, PHI-660)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

열증발기(thermal evaporator)로 0.5 g의 NiCr을 Al₂O₃ 절연막 위에 한번에 증착시킨 시편과 0.25 g씩 두번 증착시킨 시편의 AUGER 깊이 분석(depth profile) 결과를 Fig. 1에 도시했다. AUGER microscope는 Perkin-Elmer사의 기기를 사용하여 5 KeV, 300 nA를 갖고, 표면 수직 각에서 30°를 이루는 1차 전자(primary electrons)로부터 깊이 분석을 실시하였다.

NiCr 합금을 열증발원으로 사용하였으나 가열과정에서 증착 초기에 Cr이 우선적으로 증발하여 Al₂O₃ 절연막 위에 Cr 함량이 높게 증착되고 용융된 증발원의 Cr 함량의 감소로 점차적으로 Ni 함량이 높게 증착됨으로써 Fig. 1(a)의 결과와 같은 두께 방향으로 조성의 구배가 발생하였다. 이와 같은 증착된 박막의 조성구배는 상압에서 Ni는 융점과 끓는점(boiling point)이 각각 1455°C와 3075°C이고,¹⁴⁾ Cr은 융점과 끓는점(boiling point)이 각각 1905°C와

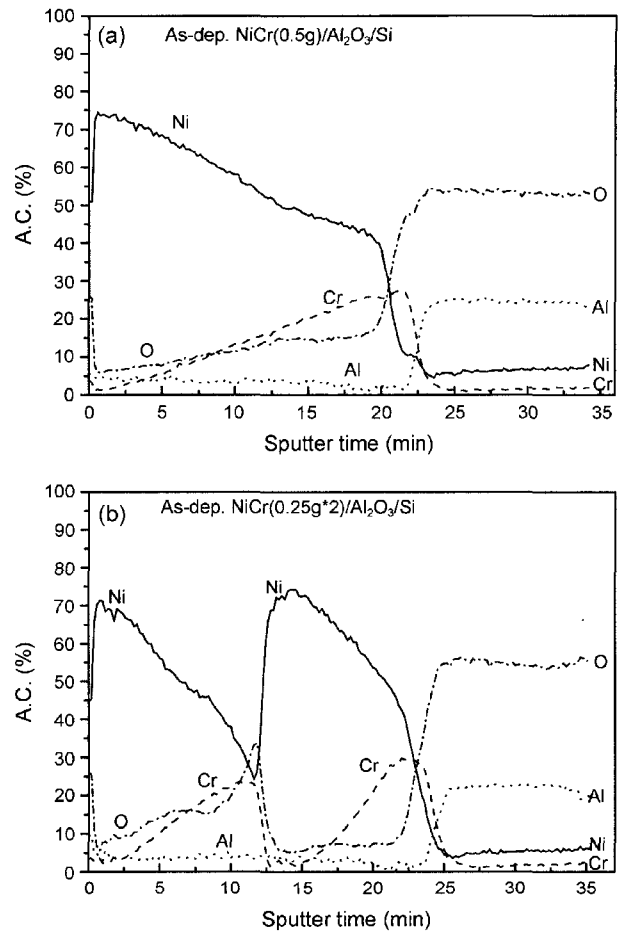


Fig. 1. Auger depth profiles for NiCr films (a) once deposited with NiCr alloy of 0.5 g (one-step deposition) and (b) twice deposited with NiCr alloy of 0.25 g (two-step deposition) on Al₂O₃/Si-substrate.

2200°C로¹⁵⁾ 끓는점과 증기압차의 물질 기본특성으로 이해할 수 있다. 즉, NiCr의 증발과정에서 끓는점이 낮은 Cr의 경우 끓는점이 높은 Ni에 비하여 상대적으로 증발속도가 빠르게 되어 증착초기에는 Cr의 함량이 증가하고 증착과정이 진행됨에 따라 증발원내의 존재하는 Cr 함량의 감소로 점차 Cr의 함량이 감소하여 Fig. 1(a)와 같이 조성구배가 발생한 것을 판단된다. Fig. 1(b)의 NiCr 합금을 2회 증착한 경우도 NiCr을 한번에 증착한 경우와 같이 유사한 조성 구배가 관찰되고 있으며, 한번에 증착한 구조(Fig. 1(a))가 반복되는 형태를 이루고 있다. 그러나 1차 증착층과 2차 증착층과의 계면, 즉 NiCr-NiCr 계면에서 산소 농도가 높게 관찰된 점이 다르다. 그 이유로는 0.25 g NiCr을 1차 증착 후, NiCr을 재 장입하기 위해 용기(chamber) 내 압력을 상압으로 하는 과정에서 산소가 표면에 흡착되고 이 흡착된 산소가 2차 증발과정에서 먼저 증발되어 증착되는 Cr과 반응하여 존재하는 것으로 추정된다.

Fig. 1의 시편에 대해 공기 중에서의 열처리 온도에 따

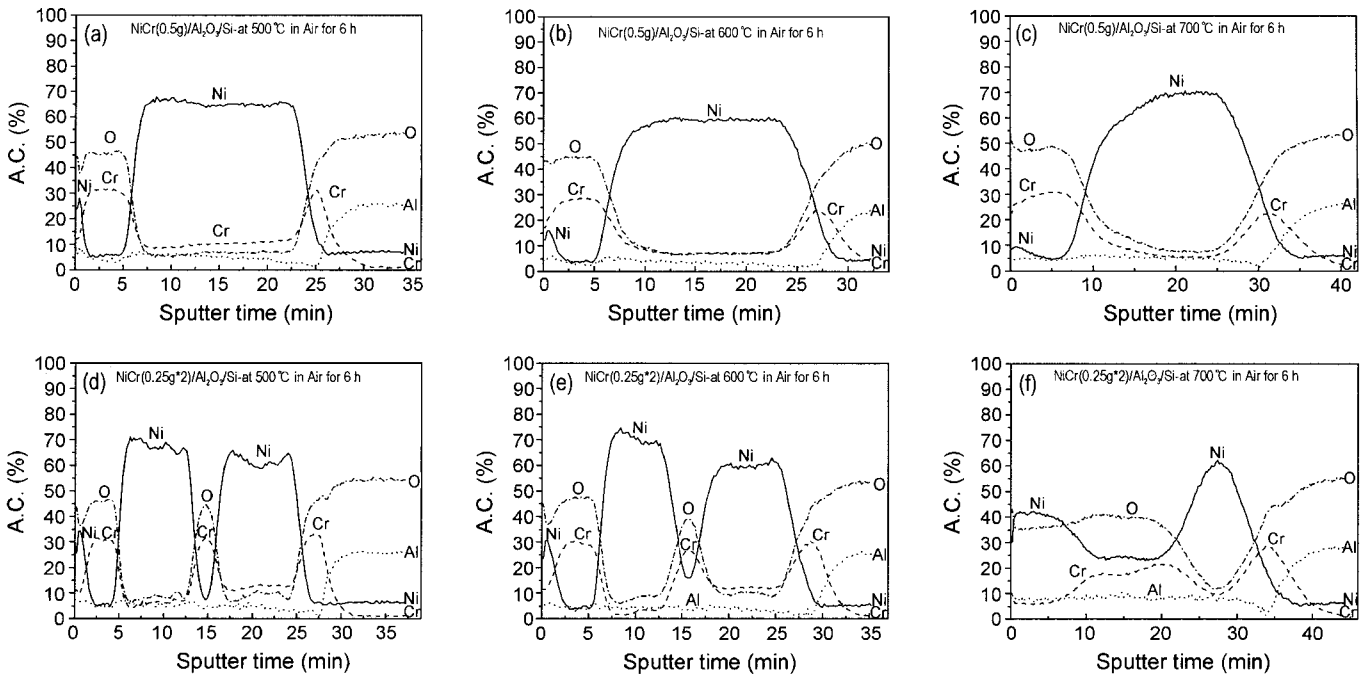


Fig. 2. Auger depth profiles for NiCr films annealed at (a) 500°C, (b) 600°C, and (c) 700°C after the one-step deposition and those annealed at (d) 500°C, (e) 600°C, and (f) 700°C after the two-step deposition in air atmosphere.

른 AUGER 깊이 분석 결과를 Fig. 2에 도시하였다. 거시적으로 열처리에 의해서 Al₂O₃ 절연막과의 계면 부근 및 NiCr 박막 내에 존재하는 Cr은 시편 표면 쪽으로 확산 이동하여 표면 부근에 Cr 또는 Cr 산화물 영역을 형성함으로써 Fig. 2(a), (b), (d)와 (e)와 같이 전형적인 다층막 구조가 형성됨을 알 수 있다. NiCr을 한번에 증착한 시편의 경우, 표면으로부터 매우 얇은 Ni-O층, 그리고 Cr-O층, 다음에는 소량의 Cr이 포함된 Ni층이 존재한다. NiCr 박막과 Al₂O₃ 박막의 계면 부근에서는 열처리 이후에도 열처리 전 상태와 유사하게 Cr이 존재함을 알 수 있다. 이곳의 계면 부근에서 O이 Cr과 Al 조성과 겹쳐서 O는 절연

층의 Al₂O₃에 기인한 산소라고도 할 수 있으나 겹치는 경계가 Cr 층과 중복성이 있고, 표면의 Cr과 산소의 겹침 영역과 유사해서 Cr 산화물에 기인한 것으로 추정된다.

NiCr을 두 번에 걸쳐서 증착한 Fig. 2(d)와 (e)의 경우도 한번에 증착한 경우와 유사하게 표면 쪽으로의 Cr 확산과 이에 따른 Ni의 내부이동이 전체적으로 나타나고 있고, 중간의 Cr 산화층이 Ni와 Cr의 상호 확산을 600°C까지는 억제하고 있다. 그러나 700°C의 고온에서는 상호확산 및 결정립 성장의 구동력이 중간의 Cr 산화층을 통과하여 진행되어 Cr 산화층 영역이 넓어지고 Ni도 Al₂O₃ 표면 쪽에 다량 분포하게 되면서 Fig. 2(f)와 같은 분포를 갖는다.

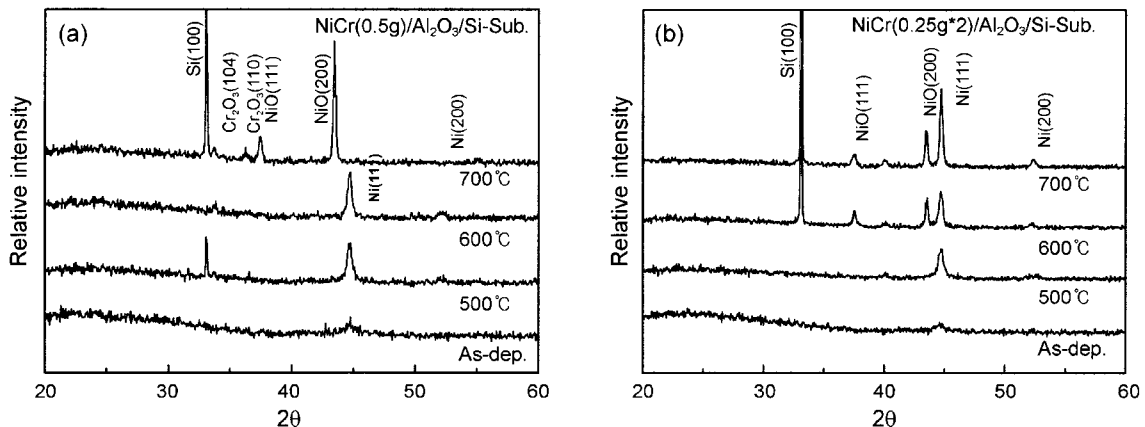


Fig. 3. XRD patterns for (a) NiCr films annealed at various temperatures after the 1-step deposition and (b) those annealed at various temperatures after the 2-step deposition in air atmosphere.

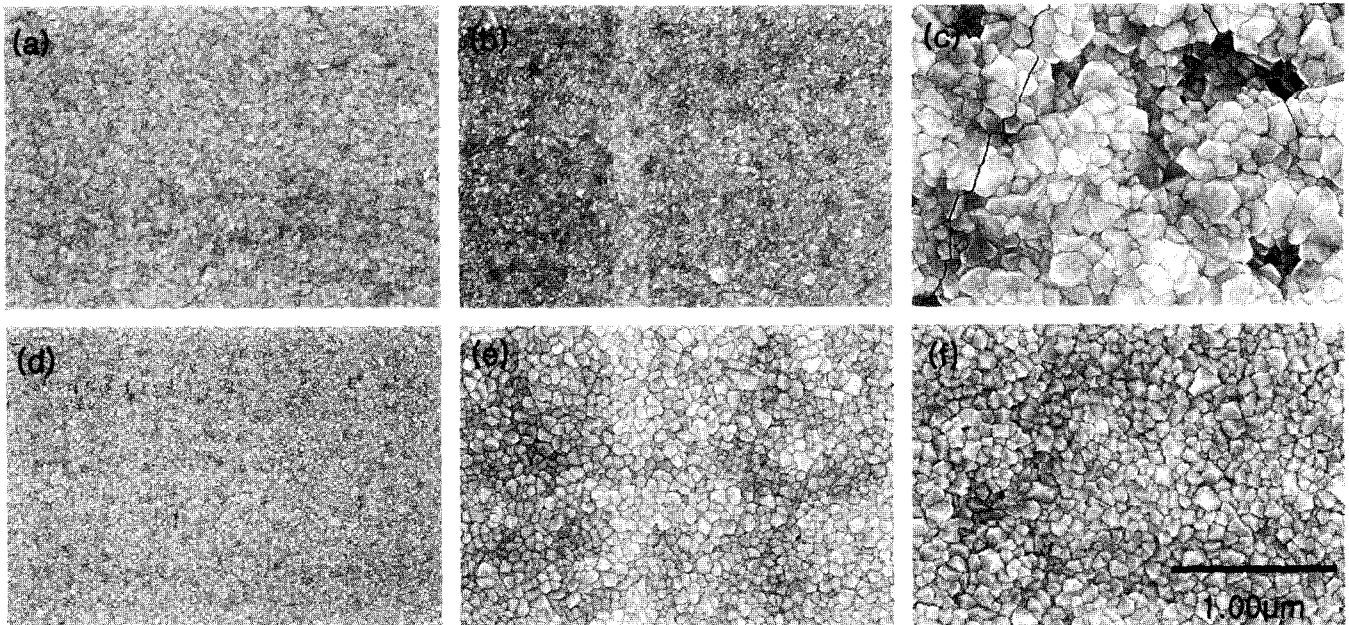


Fig. 4. FE-SEM images of NiCr films annealed at (a) 500°C, (b) 600°C, and (c) 700°C after the one-step deposition and those annealed at (d) 500°C, (e) 600°C, and (f) 700°C after the two-step deposition in air atmosphere.

열처리 온도에 따른 상의 변화를 Fig. 3에 도시했다. 0.5 g NiCr을 한번에 증착한 경우, 열처리 전의 시편은 비정질 상이 주로 나타나고 있으며, 44.8° 부근의 매우 약한 금속 Ni의 (111) 피크가 관찰된다. 열처리 온도가 증가함에 따라 결정성 증가로 인하여 Ni 피크 강도가 증가하지만, 700°C에서는 금속 Ni 피크가 소멸되고 NiO (111), (200) 피크가 나타나고 있다. 이러한 XRD 결과로부터 공기 중에서 700°C 이상 열처리한 경우에는 금속 Ni가 NiO로 산화되는 것을 알 수 있다. 0.25 g씩 두 번 증착한 Fig. 3(b)에서는 한번에 증착한 시편과 달리 금속 Ni 피크가 700°C 까지도 존재하며, NiO 피크가 600°C부터 나타나고 있다. 이러한 결과는 증착시 형성된 막 구조와 밀접한 관련이 있는 것으로 판단된다. 0.25 g씩 두 번 증착한 경우에는 막 내부에 형성되어 있는 Cr-oxide 층에 의하여 하부에 형성된 Ni 층의 산화가 상대적으로 지연되어 Fig. 3(b)와 같이 600°C까지 안정적인 단면구조를 유지할 수 있는 것으로 판단된다.

열처리 온도에 따른 막 표면의 미세구조의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 500°C에서 열처리 한 경우, AUGER 분석에서는 내부에 있던 Cr은 표면 쪽으로 표면의 Ni는 내부로 확산이 발생하였고, XRD 분석에서는 열처리 전의 비정질 상에서 Ni 상의 피크가 나타났지만, 500°C 열처리 후의 Fig. 4(a)와 (d)에서는 열처리 전과 유의차가 없는 미세구조를 보여주고 있다. 600°C 열처리한 경우는 NiCr을 한번에 증착시켜 증착한 경우는 뚜렷한 결정립을 확인할 수 없지만, 두 번에 걸쳐서 증착한 경우는 작고 균일한 결정립 분포를 확인할 수 있다. 700°C에서 열처리 하였을

때에는 두 번 증착한 경우는 결정립의 미미한 증가가 나타나고 있지만 600°C에서 열처리한 시편에 비해 큰 차이가 없는 것을 알 수 있다. 그러나 NiCr을 한번에 증착한 경우에는 결정립이 0.2 μm 이상으로 상대적으로 크게 성장하였으며, 크랙 발생과 불균일한 표면구조를 보여주고 있다.

500°C, 600°C, 그리고 700°C에서 열처리한 시편의 단면구조를 Fig. 5에 나타내었다. NiCr을 한번에 증착한 경우는 600°C까지, NiCr을 두 번에 증착한 것은 500°C까지만 안정적인 단면구조를 관찰할 수 있다. NiCr을 한번에 증착하여 700°C에서 열처리 한 경우(Fig. 5(c)), 0.2-0.4 μm 크기의 원주형 결정립이 표면 층에 존재하고 있고 그 아래쪽에 성긴 빈 공간 층이 존재함을 알 수 있다. 특이한 점은 원주형 결정립이 초기 증착층 내에서 성장하지 않고 표면 위에서 성장하고 있다는 점이다. 즉, 500°C와 600°C에서 열처리한 경우와 같은 다층구조를 유지한 채, 원주형 결정립이 추가적으로 표면상에서 성장하고 있음을 알 수 있다. NiCr을 두 번에 증착한 시편은 한번에 증착한 경우(Fig. 5(c))보다 상대적으로 크기는 작지만 600°C부터 원주형 결정립이 성장이 나타나고 있고, 역시 초기 증착층 표면 위에서 성장하여 아래쪽에도 성긴 공간 층이 존재함을 알 수 있다. 700°C에서 열처리한 Fig. 5(f)의 사진은 상단의 결정립의 두께는 증가했지만 Fig. 5(e)의 결정립 아래쪽의 성긴 공간 층을 잠식하며 성장하여 전체적인 막 두께의 변화가 크게 나타나지 않고 있다.

AUGER 및 XRD 분석과 미세구조로부터, 증착된 NiCr

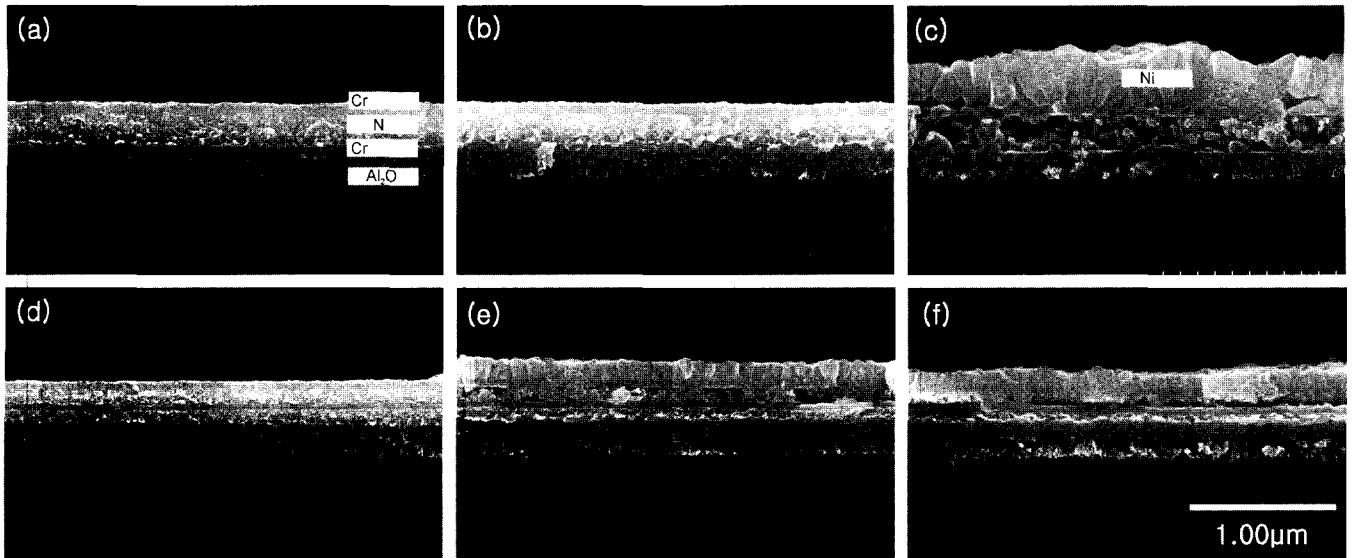


Fig. 5. FE-SEM cross sectional images of NiCr films annealed at (a) 500°C, (b) 600°C, and (c) 700°C after the one-step deposition and those annealed at (d) 500°C, (e) 600°C, and (f) 700°C after the two-step deposition in air atmosphere.

박막의 열처리 온도에 따른 열적 거동을 유추할 수 있다. 공기 중에서 열처리 시 박막 내부 및 Al_2O_3 와의 계면에 존재하는 Cr 성분이 표면 쪽으로 확산 후 산화되어 500°C, 600°C의 온도에서 열처리한 경우 Cr 산화층/Ni 층/Cr 산화층의 전형적인 다층막 구조를 형성하였다. Fig. 5(a), (b)와 (d)에서 상기와 같은 다층막 구조를 확인할 수 있다. NiCr을 한번에 증착시킨 경우, 700°C에서 열처리한 경우에는 Fig. 5(c)에서 알 수 있듯이 Cr 산화층 표면 위에 추가적으로 원주형 결정립의 성장이 확인되고, Ni 층이 생긴 구조로 변화되는 것을 확인하였다. 이러한 미세구조로부터, Ni 층의 Ni 성분이 Cr 산화층을 통하여 표면으로 확산하고 산소와 반응하여 NiO 층을 표면에 형성하는 것으로 판단된다. 특히, Fig. 5(a)와 (b)의 Cr 산화층을 유지한 채 추가적인 표면의 결정립 성장과 Ni 층의 성긴 구조로부터 이러한 변화가 물질이동에 기인되는 것을 명확히 알 수 있다. 또한 700°C에서 열처리한 경우의 XRD 결과 (Fig. 3(a))에서, 금속 Ni 피크가 소멸되고 NiO 피크의 생성으로부터 표면에 형성된 원주형 결정립이 NiO임을 알 수 있다. NiCr을 두 번에 걸쳐 증착한 경우에는 Fig. 5(a)와 (d)에서 알 수 있듯이 표면에 형성된 Cr 산화층이 NiCr을 한번에 증착한 경우에 비하여 얇게 형성되어 상대적으로 Ni가 표면으로 쉽게 확산할 수 있을 것으로 예측되며, 이는 NiO 피크가 상대적으로 낮은 600°C에서부터 관찰되는 Fig. 3(b)의 XRD 결과와 잘 일치하고 있다. 또한 Fig. 3(b)의 700°C에서 열처리한 경우에도 금속 Ni 피크가 나타나고 있는데, 이러한 결과는 1차 증착된 막의 Ni 층이 700°C 열처리한 후에도 그대로 유지하고 있는데 기인한 것으로 판단된다. 즉, 2차 증착막의 Ni 층이 존재하고 1차 증착막과 2차 증착막 사이에 추가적인 Cr 산화층

의 존재로 인하여, 1차 증착막의 Ni가 표면으로의 확산이 용이하지 않기 때문에 700°C에서 열처리한 후에도 그 구조를 그대로 유지하고 있는 것으로 판단된다.

4. 결 론

Thermal evaporation 방법으로 Al_2O_3/Si 기판 위에 Ni:Cr의 조성이 80:20인 NiCr 합금을 이용하여 NiCr 박막을 증착하였다. 증착된 NiCr 박막의 열적 안정성 및 산화거동을 고찰하기 위하여 공기 중에서 500°C, 600°C, 700°C로 온도를 변화시키면서 열처리하였다. 열처리 과정에서 박막내부에 존재하는 Cr 성분이 표면 쪽으로 확산하여 산화됨으로써 Cr 산화층/Ni 층/Cr 산화층의 전형적인 다층구조를 형성함을 알 수 있었으며, 특히, 700°C 이상에서는 Ni 층이 Cr 산화층을 통하여 표면 쪽으로 확산됨으로써 표면에 원주형 결정립을 가지는 NiO 층을 형성하였다. 특이한 점은 이러한 확산과정에서 Ni 층이 확산 전의 구조를 유지한 채 표면에 추가적인 NiO 층이 형성되는데, 이는 형성된 Cr 산화층의 확산이 상대적으로 Ni 층에 비하여 어려운데 기인한다. 이와 같이 열처리 온도에 따른 NiCr 박막의 상분리, 확산 및 산화거동을 살펴봄으로써 NiCr 박막의 열적 안정성에 대한 기본 특성을 이해하고 열적 안정성이 높은 NiCr 박막의 제조에 활용 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 논문은 조선대학교 교내연구비지원으로 수행되었기에 감사드립니다.

REFERENCES

1. C. L. Au, M. A. Jackson, and W. A. Anderson, "Structural and Electrical Properties of Stable Ni/Cr Thin Films," *J. Electron. Mater.*, **16** 301-06 (1987).
2. G. Nocerino and K. E. Singer, "Resistance Stabilization of Ni-Cr Films by Surface Oxide Formation," *J. Vac. Sci. Tech.*, **16** 147-50 (1979).
3. S. Hofmann and A. Zalar, "Correlation between Electrical Properties and AES Concentration-Depth Profiles of NiCr Thin Films," *Thin Solid Films*, **39** 219-25 (1976).
4. L. Lassak and K. Hieber, "Structural and Electrical Properties of Evaporated Cr-Ni Films as a Function of Gas Pressure," *Thin Solid Films*, **17** 105-11 (1973).
5. M. Koltai, I. Trifonov, and M. Czermann, "Segregation Phenomena in Thin NiCr Layers," *Vacuum*, **33** 49-52 (1983).
6. A. Banovec and A. Zalar, "Investigation of Sliding Contact Resistance of Ni-Cr/Au and Ni-Cr/Au-SiO₂ Thin Resistive Films," *Thin Solid Films*, **164** 129-33 (1988).
7. A. Peled, J. Farhadyan, Y. Zloof, and V. Baranauskas, "The Midrange and High Temperature Dependence of Vacuum Deposited NiCr Thin Film Resistors," *Vacuum*, **45** 5-10 (1994).
8. J. Lesage, D. Chicot, P. Araujo, M. Zampronio, and P. E. V. De Miranda, "Role of Hydrogen on Adhesion of NiCr Thermal Sprayed Coatings," *Thin Solid Films*, **377-378** 675-80 (2000).
9. L. Vehovar, "The Midrange and High Temperature Dependence of Vacuum Deposited NiCr Thin Film Resistors," *Werkstoffe und Korrosion*, **45** 349-54 (1994).
10. W. Brücker, J. Edelmann, H. Vinzelberg, G. Reiss, and Th. Knuth, "Degradation of NiCr/CuNiMn/NiCr Films on Alumina Substrates," *Thin Solid Films*, **280** 227-32 (1996).
11. W. Brücker, S. Baunack, D. Elefant, and G. Reiss, "Adjustment of Temperature Coefficient of Resistance in NiCr/CuNi(Mn)/NiCr Films," *J. of Appl. Phys.*, **79** 8516 (1996).
12. S. Baunack, W. Brücker, W. Pitschke, and J. Thomas, "Auger Electron Spectroscopy Study of Interdiffusion, Oxidation and Segregation During Thermal Treatment of NiCr/CuNi(Mn)/NiCr Thin Films," *Appl. Surf. Sci.*, **144/145** 216-21 (1999).
13. W. Brücker and S. Baunack, "Electrical Resistance and Mechanical Stress in NiCr/Cu/NiCr Thin Films," *J. of Appl. Phys.*, **85** 935 (1999).
14. B. H. Kim, Sung Mun Physicochemical Dictionary(in Kor.), Kyoyukseogwan, p. 207, Seoul, 1993.
15. B. H. Kim, Sung Mun Physicochemical Dictionary(in Kor.), Kyoyukseogwan, p. 1281, Seoul, 1993.