

NiCr 박막의 발열 특성 개선을 위한 순차적 이중 열처리 방법 연구

Gradational Double Annealing Process for Improvement of Thermal Characteristics of NiCr Thin Films

권 용¹, 노효섭¹, 김남훈², 최동유², 박진성^{1,a}

(Yong Kwon¹, Whyo-Sup Noh¹, Nam-Hoon Kim², Dong-You Choi², and Jinseong Park^{1,a})

Abstract

NiCr thin film was deposited by DC magnetron sputtering on Al₂O₃/Si substrate with NiCr (80:20) alloy target. NiCr thin films were annealed at 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C and 700 °C for 6 hr in H₂ after annealing at 500 °C for 6hr in air atmosphere, respectively. To analyze NiCr thin film properties, the changes of its micro structure were investigated through field emission scanning electron microscope (FESEM). X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) was used to analyze a surface of NiCr thin film. Resistance of NiCr thin film was measured by 4-point probe technique. The generated heats were measured by infrared thermometer through the application of DC voltage (5 V/12 V). NiCr thin film treated by gradational double annealing process had uniform and small grains. Maximum temperature generated heat by NiCr micro heater was 173 °C. We expect that our results will be a useful reference in the realization of NiCr micro heater.

Key Words : NiCr thin film, DC magnetron sputter, Micro heater, X-ray photoelectron spectroscopy(XPS)

1. 서론

금속산화물 반도체인 SnO₂, ZnO, WO₃ 등을 감지물질로 사용하여 공기 중의 CO, NO_x 가스 등 특정 가스를 검출하는 반도체형 가스센서는 대부분 가스 감지를 위해 100~400 °C 정도로 작동온도를 유지하여야 한다[1-3]. 또한 센서의 작동온도는 센서의 동작특성(감도, 선택성, 응답시간)을 최적화시키는데 중요한 요소이므로 반도체형 가스센서들은 일정한 작동온도를 유지하기 위해 미세 발열체를 장착하고 있으며, NiFe 합금, SiC 박막, NiCr, Pt/Ti, Pt/Cr 등의 미세 발열체에 관한 연구가 활발하게 진행되고 있다[4-6]. 특히, 전열 합금 발열

체(electrical heating material)의 한 종류인 NiCr 합금은 내고온 산화성과 내부식성이 좋아 저항 및 발열체로서 널리 사용되어 왔으며, 최근에는 chip resistor, micro-heater 등의 재료로 연구가 진행되고 있다[7,8]. NiCr 합금 박막은 낮은 저항온도계수(TCR; temperature coefficient of resistance)와 큰 고유저항 및 높은 안정성의 특성을 갖기 때문에 정밀급 저항관련 전자부품에 많이 응용되고 있다[9-11]. 또한, 대부분의 반도체형 가스센서들은 고가인 Pt 발열체를 히터로 사용하고 있지만 이러한 고가의 Pt 발열체를 대체할 수 있는 새로운 저가의 미세 발열체를 제조하기 위한 연구가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 DC 마그네트론 스퍼터법으로 NiCr 합금(80:20) 타겟을 이용하여 Al₂O₃ 절연막 위에 NiCr 박막 미세 발열체를 제조하여, 열처리 온도 및 분위기에 따른 박막의 결정구조 및 미세구조변화, 조성변화와 표면특성 등을 조사 분석하였다. 또한, 미세 발열체의 인가전압에 따른 발열 특성도 측정하였다.

1. 조선대학교 신소재공학과
(광주시 동구 서석동 375)
2. 조선대학교 에너지자원신기술연구소
a. Corresponding Author : jsepark@chosun.ac.kr
접수일자 : 2005. 5. 6
1차 심사 : 2005. 7. 12
심사완료 : 2005. 7. 15

2. 실험 방법

NiCr 박막은 Ni:Cr의 비가 80:20이고 지름이 2-inch인 NiCr 합금 타겟을 사용하여 제조되었다. NiCr 박막을 증착하기 위해 사용된 기판은 (100) 방향성을 갖는 p형의 실리콘 단결정을 사용하였고, 기판과 NiCr 증착막 사이에 절연을 위하여 Al₂O₃ 막을 e-beam evaporator로 증착하였다. 이 때 증발원으로는 분쇄된 알루미늄 소결체(99.8 %, Aldrich Co.)를 사용하였고, e-beam power는 8.04 Kw, 전류는 50 mA 상태에서 산소를 3 sccm 흘려주며 약 120 nm 두께로 Al₂O₃ 절연막을 형성시켰다. 제조된 Al₂O₃/Si 기판 위에 DC 마그네트론 스퍼터를 사용하여 NiCr 박막을 약 250 nm의 두께로 증착시켰다. 증착조건은 표 1에 나타난 바와 같이 NiCr(80:20) 합금 타겟을 사용하여 상온에서 8.0×10⁻⁶ Torr 이하의 진공상태에서 Ar 가스 50 sccm을 흘려주며 45분 동안 증착하였다. 증착된 NiCr박막은 공기 중에서 500 °C로 6시간동안 열처리한 후 다시 수소 분위기에서 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C로 각각 6시간 동안 열처리하였다. NiCr 박막의 특성 분석은 전계방사형 주사전자현미경(FESEM; Hitachi S-4700) 분석을 통하여 박막의 미세구조 변화를 고찰하였으며, 저항특성은 4-point probe법을 이용하여 측정하였다. 표면의 산화 특성 분석을 위해 XPS(VG-Scientific ESCALAB 250) 분석을 하였고, XPS 분석은 에너지 source로 Al K α (1486.6 eV)을 이용하였고, 스캔 간격은 각각 1 eV(wide scan spectrum) 및 0.05 eV(narrow scan spectrum)로 하였다. 발열특성은 shadow mask를 이용하여 NiCr 박막 히터를 그림 1과 같은 패턴 형태로 증착하였다. 증착된 박막 히터에 DC 전압 5 V와 12 V를 각각 인가하여 적외선 온도기(THI-440S, -50~500 °C, TASCOS)를 사용하여 발열 온도를 측정하였다.

표 1. NiCr 박막의 증착 조건.

Table 1. Deposition condition of NiCr thin films.

Parameter	Condition
Substrate	Al ₂ O ₃ /Si-Substrate
Target	NiCr(80:20) alloy target
Vacuum	8.0×10 ⁻⁶ Torr
Ar Gas	50 sccm
DC Power	450 V, 50 mA
Rotate(Sub.)	15 rpm
Deposition Temp.	at room-temperature
Deposition Time	45 min

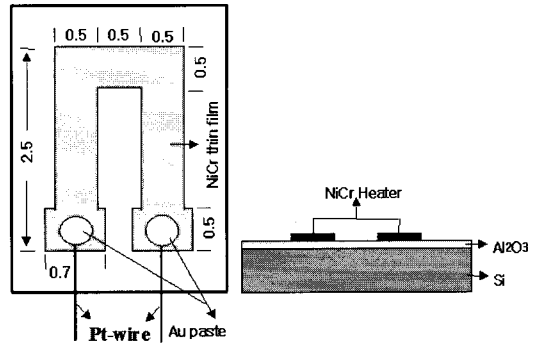


그림 1. NiCr 박막 히터의 패턴.

Fig. 1. Pattern of NiCr thin film heater.

3. 결과 및 고찰

선행 실험 결과, 공기 중에서 열처리한 시편은 작고 균일한 입자분포와 큰 저항을 나타내었고, 수소 분위기에서 열처리한 시편은 커다란 결정성장을 나타내었지만 저항은 감소하였다[12]. 또한, 공기 중에서 500 °C로 열처리한 시편이 가장 치밀한 구조를 나타내었다[12]. 따라서, 본 실험에서는 작고 균일한 입자분포를 갖고, 낮은 저항을 갖는 NiCr 박막을 제조하기 위하여 먼저 공기 중에서 열처리한 후 다시 수소 분위기로 열처리하여 NiCr 박막을 제조하였다. 이와 같이 제조된 NiCr 박막의 SEM 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. 그림 2는 공기 중에서 500 °C로 6시간 동안 열처리한 시편을 다시 수소 분위기에서 6시간 동안 각각 300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C로 열처리한 시편들의 SEM 사진이다. 먼저 300 °C와 400 °C로 열처리한 시편들은 공기 중에서 500 °C로 열처리한 시편과 거의 유사한 미세구조를 나타내고 있다. 500 °C로 열처리한 시편에서는 작은 결정 입자들 사이에 미세기공이 나타나며, 이후 600 °C에서는 미세기공의 성장에 의한 원형의 어두운 부분이 나타난다. 700 °C에서는 600 °C에서 나타난 작은 결정입자들의 결합이 더욱 활성화되면서 커다란 결정성장의 시작을 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라서 형성된 산화물의 환원화가 더욱 빠르게 진행되고, 금속화가 많이 일어나 표면에서의 Ni 금속성분이 증가하게 된다. 이처럼 Ni 금속성분이 증가할수록 Ni 입자간 접촉점이 증가하여 결정성장이 용이해진다. 따라서 커다란 결정성장이 나타나는 것으로 판단된다.

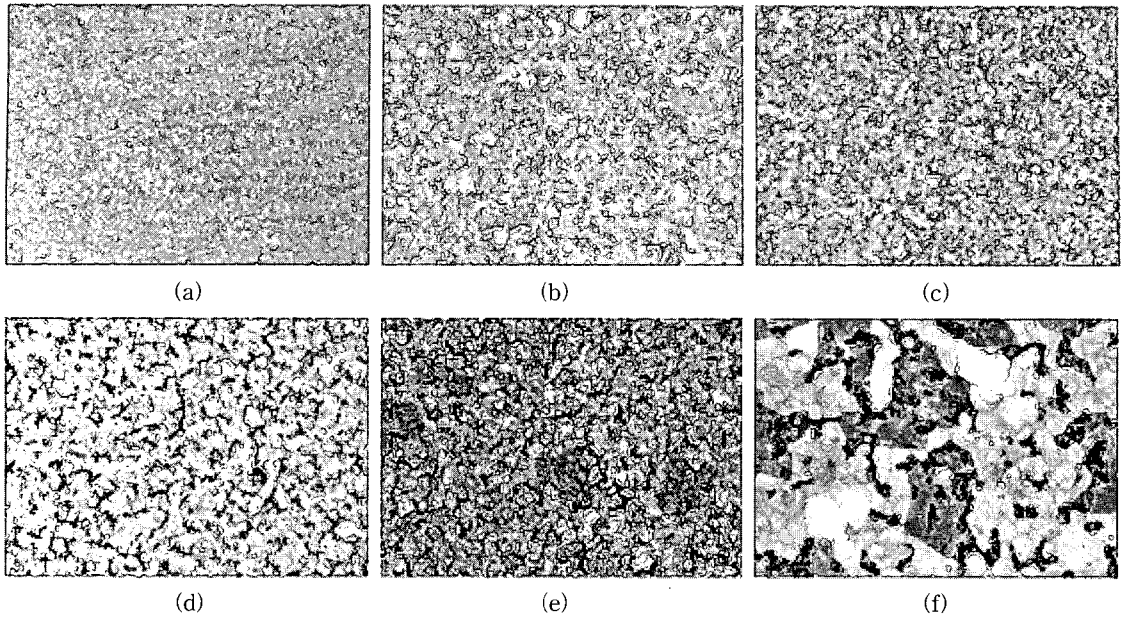
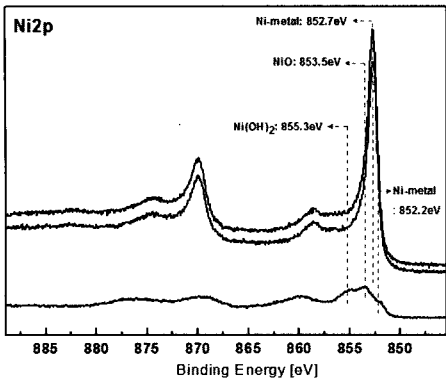


그림 2. NiCr박막의 표면 FESEM 사진; (a) 공기 중에서 500 °C로 6시간동안 열처리한 결과 및 이후 수소 분위기에서 (b) 300 °C, (c) 400 °C, (d) 500 °C, (e) 600 °C, (f) 700 °C로 6시간동안 열처리한 결과.
 Fig. 2. FESEM surface images for NiCr thin films; (a) annealed at 500 °C for 6 hr in Air and followed annealing for 6 hr in H₂ at (b) 300 °C, (c) 400 °C, (d) 500 °C, (e) 600 °C, and (f) 700 °C.

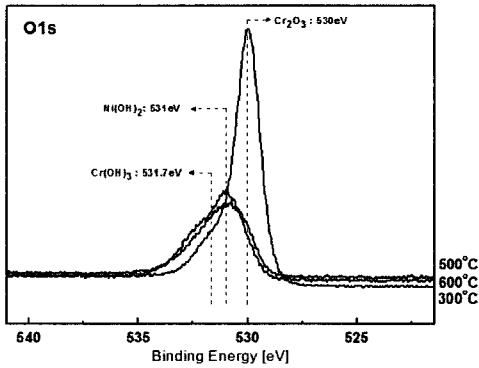
NiCr 박막의 열처리 온도 및 분위기에 따른 박막의 표면 특성을 분석하기 위해 XPS 분석을 하였고, 분석 결과를 그림 3에 나타내었다. 정확한 분석을 위하여 모든 결합에너지(binding energy) 값을 C 1s(284.5 eV)로 보정하였다. 300 °C에서 열처리한 시편은 그림 3(a) Ni 2p 스펙트럼의 853.5 eV에서 NiO, 855.3 eV에서는 Ni(OH)₂, 852.2 eV에서는 미량의 Ni-metal이 검출되었다. 그림 3(b) O 1s 스펙트럼에서는 531.2 eV에서 Ni(OH)₂가 검출되었고, 530 eV와 531.7 eV에서 각각 Cr₂O₃와 Cr(OH)₃가 검출되었다. 그림 3(c) Cr 2p 스펙트럼에서도 576.3 eV와 577.3 eV에서 각각 Cr₂O₃와 Cr(OH)₃가 검출되었으며, 578.9 eV에서 미량의 CrO₃가 검출되었다. 수소분위기에서 500 °C와 600 °C로 각각 열처리한 시편들은 매우 유사한 스펙트럼 특성을 나타내었다. 그림 3(a) Ni 2p 스펙트럼에서는 300 °C로 열처리한 시편에서 검출되었던 NiO가 사라지고 852.7 eV에서 Ni-metal이 강하게 검출되었고, 미량의 Ni(OH)₂도 검출되었다. 그림 3(b) O 1s 스펙트럼에서는 300 °C에서 강하게 검출되었던 Cr₂O₃는 감소하였고, 531 eV와 531.7 eV

에서 Ni(OH)₂와 Cr(OH)₃가 검출되었다. 그림 3(c) Cr 2p 스펙트럼에서도 Cr₂O₃와 Cr(OH)₃가 검출되었다. XPS 분석결과 500 °C로 공기 중에서 열처리한 후 표면에 형성된 산화물들은 수소 분위기에서 300 °C로 열처리하여도 일부만 환원되어 금속화가 일어나고, 대부분의 산화물은 안정한 상태로 존재함을 알 수 있었다. 그리고 400 °C 이상의 고온으로 열처리하면 300 °C에서 안정한 상태로 존재하던 산화물들이 열처리 온도가 증가함에 따라 환원되어 금속화가 이루어지며, Ni계 산화물들은 대부분 Ni-metal로 환원되고, Cr계 산화물들은 일부 수산화물로 형성됨을 알 수 있었다. 특이한 점은 500 °C, 600 °C에서 수소 분위기로 열처리하더라도 Cr산화물이 존재하는 것인데 이는 Cr₂O₃가 고온에서 수소분위기로 열처리하더라도 안정한 상태를 유지하기 때문이다[13]. OH의 검출은 공기 중에 노출되어 흡착된 것이거나[14], 실제로 Cr(OH)₃는 산화크롬(III) 수화물 형태인 Cr₂O₃·nH₂O로서 H₂O의 흡착에 기인한 것으로 판단된다[13].

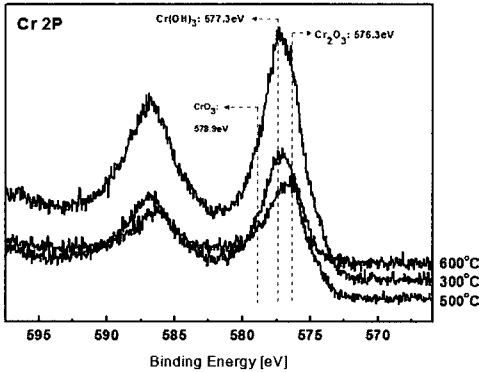
NiCr박막의 에칭 시간에 따른 각 원소들의 원자농도(atomic concentration; At%)를 그림 4에 나타



(a)



(b)

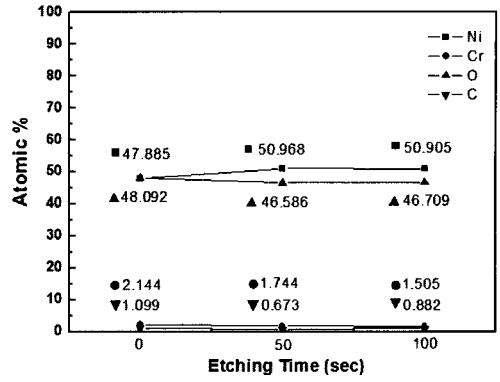


(c)

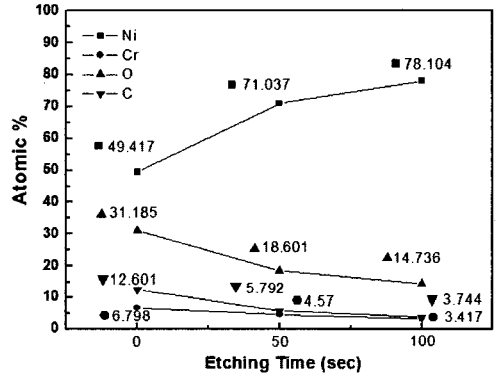
그림 3. NiCr 박막의 XPS 스펙트럼 (a) Ni 2p (b) O 1s (c) Cr 2p.

Fig. 3. XPS spectra of NiCr thin films; (a) narrow scan of Ni 2p, (b) narrow scan of O 1s, and (c) narrow scan of Cr 2p.

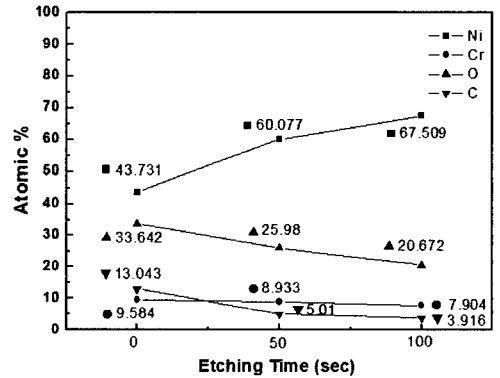
내었다. 에칭하지 않은 상태에서의 표면을 보면 모든 시편이 거의 유사한 조성비를 나타내는데 공기 중의 수분에 노출에 의한 것으로 판단된다. 300 °C



(a)



(b)



(c)

그림 4. NiCr 박막의 에칭시간에 따른 조성분석; 공기 중에서 열처리 후 수소분위기에서 (a) 300 °C, (b) 500 °C, (c) 600 °C 온도로 6시간 동안 열처리.

Fig. 4. Atomic concentration for NiCr thin films as function of etching time; The samples annealed at (a) 300 °C, (b) 500 °C, and (c) 600 °C for 6 hr in H₂ after annealing at 500 °C in air ambient.

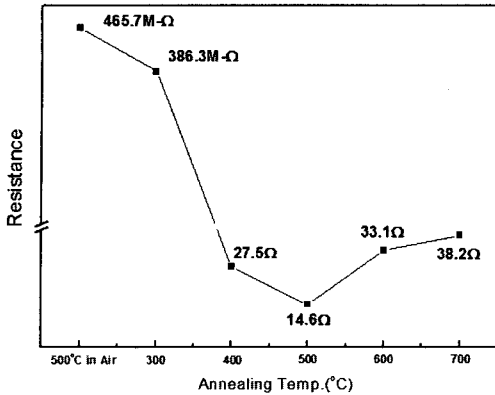


그림 5. NiCr 박막의 열처리 온도에 따른 저항특성 변화.

Fig. 5. Resistance variation of NiCr thin films as a function of annealing temperature.

에서 열처리한 시편의 경우 500 °C와 600 °C로 열처리한 시편과 비교하면 약 50 At%의 산소가 에칭 시간에 관계없이 일정하게 존재하므로 표면에 산화물의 존재를 유추할 수 있다. 500 °C로 열처리한 시편은 가장 많은 Ni성분을 포함하고, 반대로 가장 적은 산소를 포함하고 있다. 600 °C로 열처리한 시편은 Ni 성분이 500 °C 시편보다 감소하였다.

NiCr 박막의 저항 특성 변화를 그림 5에 나타내었다. 공기 중에서 500 °C로 열처리한 시편은 표면의 산화물 형성에 기인하여 465.7 M-Ω의 저항이 측정되었고, 300 °C로 수소 분위기에서 열처리한 시편은 386.3 M-Ω의 저항이 측정되었다. 이는 공기 중에서 열처리 후 형성된 산화물들이 300 °C에서 수소 분위기로 열처리하여도 안정한 상태로 존재하여 환원이 적게 일어나는 것으로 판단된다. 하지만, 400 °C 이상의 고온으로 열처리한 시편들은 저항의 급격한 감소가 일어난다. 400 °C 이상의 고온에서는 산화물의 환원화가 많이 일어났기 때문이며, 500 °C에서 열처리한 경우에 최소 저항(14.6 Ω)을 나타냈다. 그리고, 그림 2의 (e)와 (f)에 나타난 것처럼 600 °C에서는 미세기공이 성장하여 원형의 어두운 부분이 나타나고, 700 °C에서는 결정 성장 및 기공성장이 일어나 입자간 연결도가 낮아지기 때문에 600 °C와 700 °C에서 열처리 한 시편들의 저항이 미세하게 증가하는 것으로 판단된다. 이러한 저항 변화는 그림 4에서 500 °C로 열처리한 시편이 가장 많은 Ni 성분을 포함하고 있고 600 °C로 열처리한 시편에서는 Ni 성분이 감소하

표 2. NiCr 박막 히터의 발열특성.

Table 2. Thermal characteristics of NiCr thin film heater.

	400°C	500°C	600°C
Resistance	62 ohm	17~29 ohm	52 ohm
5 V	X	0.16~0.24A	X
12 V	X	0.30~0.39A	X

Sample	500°C	
Resistance	17 ohm	
Power	5 volt	12 volt
Current (I)	0.24 A	0.39 A
Time (sec)	Temperature (°C)	Temperature (°C)
0	55	138
20	61	165
40	62	169
60	63	173

는 것과 일치한다. NiCr 박막 히터의 발열 특성을 표 2에 나타내었다. 표 2에 나타난 바와 같이 NiCr 박막 히터는 패턴 저항이 30 Ω 이하의 저항에서만 인가전압에 대한 전류를 측정할 수 있었다. 특히, 500 °C에서 수소 분위기로 6시간동안 열처리한 박막 발열체들의 저항은 17~29 Ω을 나타내었다. 저항과 발열량 관계식 $Q=(V^2/R)t$ 에서 발열량은 저항에 반비례하므로, 발열특성은 저항이 가장 작은 값(17 Ω)을 갖는 NiCr 미세 발열체에 5 V와 12 V를 1분 동안 각각 인가하였고, 20초 간격으로 발열량을 측정하였다. 최초 DC 전압 인가 후 20초안에 최대 발열온도의 95 %까지 도달하였다. 발열온도 측정 결과 각각 5 V와 12 V인가 시 최고 63 °C와 173 °C까지 발열하였다.

4. 결론

작고 균일한 입자분포를 갖고며 저항이 낮은 NiCr 박막을 제조하기 위하여 공기 중에서 열처리 후 다시 수소 분위기로 열처리하였다. SEM 분석 결과 300 °C, 400 °C, 500 °C에서 열처리한 시편들은 매우 유사한 미세구조를 나타내었지만 저항 특성에서는 큰 차이를 보였다. 열처리 온도가 증가할수록 미세기공 및 결정성장이 나타났으며, 700 °C에서는 커다란 결정성장이 나타났다. XPS 분석결과, 300 °C로 열처리한 시편의 경우 표면에 산화물(NiO, Cr₂O₃)이 존재하였고, 500 °C와 600 °C로 열처리한 시편은 Ni-metal과 수산화물(OH)이 검출되었다. 원자 농도(At%) 분석 결과 500 °C로 열처리한 시편이 가장 많은 Ni 성분과 가장 적은 산소

를 포함하고 있었다. 저항 특성은 300 °C에 500 °C 까지 큰 폭으로 감소하다가 600 °C 이상의 고온에서는 미세한 저항 증가를 나타내었다. 발열특성은 500 °C에서 열처리한 시편에 12 V를 인가하였을 때 173 °C로 가장 높은 특성을 보였다.

감사의 글

이 논문은 학술진흥재단의 중점 연구소 지원에 의해서 연구되었음(KRF-2002-005-D00008).

참고 문헌

- [1] U. Dibbern, "A substrate for thin-film gas sensors in microelectronic technology", *Sensors and Actuators B*, Vol. 2, Iss. 1, p. 63, 1990.
- [2] E. Yoon, "An integrated mass flow sensor with on-chip CMOS interface circuitry", *IEEE Transactions on Electron Devices*, Vol. 39, No. 6, p. 1376, 1992.
- [3] J. W. Gardner, A. Pike, N. F. De Rooij, M. Koudelka-Hep, P. A. Clerc, A. Hierlemann, and W. Göpel, "Integrated array sensor for detection organic solvents", *Sensors and Actuators B*, Vol. 26, Iss. 1-3, p. 135, 1995.
- [4] V. V. Luchinin, "Microtechnology and equipment for manugacruing SiC-based sensors of physical values for extreme operation condition", *Proceeding of 7th Conference on Sensor Technology*, p. 30, 1996.
- [5] M. A. Gajda and H. Ahmed, "Applications of thermal silicon sensors on membranes", *Sensors and Actuators A*, Vol. 49, Iss. 1-2, p. 1, 1995.
- [6] W. Y. Chung, C. H. Shim, D. D. Lee, and S. D. Choi, "Tin oxide microsensor for LPG monitoring", *Sensors and Actuators B*, Vol. 20, Iss. 2-3, p. 139, 1994.
- [7] 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*, Vol. 164, p. 129, 1988.
- [8] A. Peled, J. Farhadyan, Y. Zloof, and V. Baranauskas, "The midrange and high temperature dependence of vacuum deposited NiCr thin film resistors", *Vacuum*, Vol. 45, Iss. 1, p. 5, 1994.
- [9] N. G. Dhere and D. G. Vaoide, "Composition and temperature coefficient of resistance of Ni-Cr thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 59, Iss. 1, p. 33, 1979.
- [10] M. I. Birjega, C. A. Constantin, I. TH. Florescu, and C. Sarbu, "Crystallization of amorphous sputtered 55 %Cr-45 %Ni thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 92, Iss. 4, p. 315, 1982.
- [11] S. Hofmann and A. Zalar, "Correlation between electrical properties and AES concentration-depth profiles of NiCr thin films", *Thin Solid Films*, Vol. 39, p. 219, 1976.
- [12] 권 용, 김남훈, 최동유, 이우선, 서용진, 박진성, "DC 마그네트론 스퍼터링 NiCr 박막의 열처리 조건에 따른 미세구조 및 표면특성", *전기전자재료학회논문지*, 18권, 6호, p. 554, 2005.
- [13] 김병희, "성문 이화학사전", 한국사전연구소, p. 573, 1995.
- [14] J. H. Ryu, N. H. Kim, H. S. Kim, G. Y. Yeom, E. G. Chang, and C. I. Kim, "Roles of N₂ Gas in Etching of Platinum by Inductively Coupled Ar/Cl₂/N₂ Plasmas", *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Vol. 18, No. 4, p. 1377, 2000.