[UCI]I804:24011-200000232675

2006 年 2 月
碩士學位論文

DC 마그네트론 스퍼터법으로 제조한 *NiCr(80:20)* 미세 발열체의 특성

The Characteristics of NiCr(80:20) Micro-heater prepared by DC magnetron sputter

朝鮮大學校 大學院

尖端素材工學科

權 龍

DC 마그네트론 스퍼터법으로 제조한 *NiCr(80:20)* 미세 발열체의 특성

The Characteristics of NiCr(80:20) Micro-heater prepared by DC magnetron sputter

*2006*년 *2*월

朝鮮大學校 大學院

尖端素材工學科

權 龍

DC 마그네트론 스퍼터법으로 제조한 *NiCr(80:20)* 미세 발열체의 특성

指導敎授　朴 珍 成

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함

*2005*年 *10*月

朝鮮大學校 大學院

尖端素材工學科

權　龍

權 龍의 석사학위논문을 인준함

위원장 조선대학교 교 수 李 泫 珪 인

위 원 조선대학교 교 수 朴 珍 成 인

위 원 조선대학교 교 수 申 東 纘 인

*2005*年 *11*月

朝 鮮 大 學 校 大 學 阮

List of Tables ····· Ⅲ

List of Figures ····· Ⅳ

ABSTRACT ····· Ⅵ

제 *1* 장. 서 론 ····· 1

제 *2* 장. 이론적 배경 ····· 3

제 1 절. 전열 재료 ····· 3

1.1 전열 재료의 정의 ····· 3

1.2 발열체의 종류와 특징 ····· 4

1.2.1 금속 발열체 ····· 4

1.2.2 비금속 발열체 ····· 6

1.2.3 규화 몰리브덴 발열체 ····· 7

제 2 절. 써미스터(Thermistor) ····· 8

2.1 써미스터(Thermistor) ····· 8

2.2 써미스터(Thermistor)의 종류와 특징 ····· 10

2.2.1 NTC(부특성) 써미스터 ····· 10

2.2.2 PTC(정특성) 써미스터 ····· 12

2.2.3 CTR(급변) 써미스터 ····· 16

제 3 절. 저항 온도 계수(TCR) ····· 18

제 *1* 절. 서 론 ····· 20
제 *2* 절. 실험방법 ····· 22
제 *3* 절. 결과 및 고찰 ····· 24
3.1 공기 중과 수소분위기에서 각각 열처리한 NiCr 박막 ····· 24
3.1.1 FESEM 분석 ····· 24
3.1.2 AES 분석 ····· 27
3.1.3 XPS 분석 ····· 29
3.1.4 저항 특성 ····· 32
3.2 순차적 이중 열처리방법으로 열처리한 NiCr 박막 ····· 33
3.2.1 FESEM 분석 ····· 33
3.2.2 AFM 분석 ····· 35
3.2.3 XPS 분석 ····· 38
3.2.4 AES 분석 ····· 40
3.2.5 저항 특성 ····· 42
3.2.6 발열 특성 ····· 44
제 *4* 절. 결 론 ····· 46
참고문헌 ····· 47

LIST OF TABLES

Table 1. Composition and maximum temperature of alloy heating elements.

Table 2. Characteristic of unalloyed heating elements.

Table 3. Characteristic of a conductor(Temperature Coefficient of Resistance).

Table 4. Deposition condition of NiCr thin films.

Table 5. The thermal characteristic of NiCr thin film.

Fig. 1. Temperature characteristic of various thermistor.

Fig. 2. Theory temperature characteristic of NTC thermistor.

Fig. 3. Resistance - Temperature characteristic of PTC thermistor.

Fig. 4. Energy band model of interface by Heywang.

Fig. 5. Voltage - Current characteristic of PTC thermistor.

Fig. 6. Current - Time characteristic of PTC thermistor.

Fig. 7. Resistance - Temperature characteristic of CTR thermistor.

Fig. 8. The pattern of NiCr thin film heater.

Fig. 9. FESEM surface images for NiCr annealed at various temperature for 6 hr in air.; (a) As-dep., (b) 400 ℃, (c) 500 ℃ and (d) 600 ℃.

Fig. 10. FESEM surface and cross-sectional images for NiCr annealed at various temperature for 6 hr in H_2.; (a) As-dep., (b) 400 ℃, (c) 500 ℃ and (d) 600 ℃.

Fig. 11. Auger depth profiles for NiCr thin films (a) before annealed and (b) after annealing at 500 ℃ for 6 hr in H_2.

Fig. 12. XPS spectra obtained on NiCr thin films; narrow scan of (a) Ni 2p, (b) O 1s and (c) Cr 2p.

Fig. 13. FESEM surface images for NiCr thin films; (a) annealed at 500℃ for 6hr in air, and followed annealing for 6hr in H_2 at (b) 300℃, (c) 400℃, (d) 500℃, (e) 600℃ and (f) 700℃.

Fig. 14. AFM images for NiCr thin films annealed at 500℃; (a) before annealing, annealed (b) in H_2 ambient and (c) annealed in H_2 ambient after annealed in air ambient.

annealed in air.

Fig. 16. 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.

Fig. 17. Auger depth profiles for NiCr films annealed in various annealing ambient; (a) before annealing, (b) in air, (c) in H_2 and (d) in H_2 after annealing in air.

Fig. 18. Resistance variation of NiCr thin films as a function of annealing temperature.

ABSTRACT

The Characteristics of NiCr(80:20) Micro-heater prepared by DC magnetron sputter

Kwon Yong
Advisor : Prof. Jin-Seoung Park
Department of Materials Engineering
Graduate School of Chosun University

NiCr thin film was deposited by DC magnetron Sputtering on Al_2O_3/Si substrate with NiCr(80:20) alloy target. NiCr thin films were annealed by two annealing treatments. First, NiCr thin films were annealed at 400℃, 500℃ and 600℃ for 6 hours in air or H_2 ambient, respectively. Second, NiCr thin films were annealed at 300℃, 400℃, 500℃, 600℃and 700℃ for 6 hours in H_2 after annealing at 500℃ for 6 hours 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

between a NiCr thin film and a Al_2O_3 insulating film. Resistance of NiCr thin films were measured by four point prove technique. The generated heats were measured by infrared thermometer through the application of DC voltage (5V/12V). NiCr thin film showed the small and uniform particle distribution in air ambient and the large crystal growth in H_2 ambient. After annealing, Cr elements existed the inside of NiCr thin film, whereas large Ni elements distributed around the surface, gradually decreasing inside. Maximum temperature generated heat by NiCr micro heater was 173℃. We expect that our results will be a useful reference in the realization of NiCr micro heater.

제 *1* 장. 서 론

전기가 발견, 발명된 이후 전신, 조명, 동력, 계측 등이 실용화되었다. 그러나 사용하는 전력은 모두 저전력이었으며, 발전장치의 대형화로 대전력이 공급되기 시작하면서부터 전기를 열로 사용하는 것이 가능하게 되었다. 전열이 사용되는 이유는 연료에 의한 가열보다 열효율이 매우 좋고 훨씬 높은 온도를 얻을 수 있기 때문이다. 이러한 전열재료로서는 높은 온도에서 열을 발생시키는 재료(발열체)와 열을 전도시키는데 사용하는 재료 및 열을 절연시키는데 사용하는 재료(보온재, 열전열물)로 분류된다. 또한 높은 온도에서 전기를 전달하는 재료(발열체, 전극재료) 및 전기를 절연하는 재료(고온용 전기절연물)로도 분류할 수 있으며, 이 밖에도 높은 온도에서 이러한 것들을 지지 및 구축하는 재료(내화물, 내화금속인 내열재료) 등을 들 수 있다. 모든 전열재료들에서 가장 중요한 조건은 정해진 특정 고온도에서 안정해야 하는 것이다.[1)]

전열재료들 중에서 발열체의 구비조건은 내열성 및 내식성이 커야하고, 저항률이 비교적 크고 온도계수가 작아야한다. 또한 가공이 쉽고 저렴한 가격이어야 한다. 발열체로는 금속 발열체(합금 발열체, 순금속 발열체 등)와 비금속 발열체(탄화규소 발열체, 탄소질 발열체 등)가 있으며 이들의 중간인 규소화 몰리브덴 발열체 등이 있다. 그러나 철 크롬계 발열체는 고온에서 연화되기 쉽고, 순금속 발열체 중에서 백금을 제외하고는 적당한 보호가스(불활성가스)가 필요하거나 진공 중에서 사용해야한다. 그리고 탄화규소 발열체는 저항이 낮은 것을 얻기 곤란하며 연약하다. 산화물 발열체는 저항의 온도계수가 크고 부(負)특성이며, 상온에서 저항이 크고 통전이 곤란하다. 염욕(鹽浴)발열체는 액체발열체로서 염류가 피열물이나 용기를 침식시키지 않도록 주의할 필요가 있다. 규화 몰리브덴 발열체는 상온에서 부서지기 쉽고 충격에 약하며 고온에서 연화되기 쉽다.[1,2)]

현재 발열체들은 다양한 산업분야에서 여러 가지 용도로 사용되고 있으며, 대표적인 예로는 건물용 난방기 및 실험용 전기로를 들 수 있다. 또한 자동차용 히터 및 보온시트, 의료용으로 사용되는 찜질용 히터, 전기매트 등 많은 제품들

에 발열체가 사용되고 있다. 최근에는 의복에까지 적용되어 필름형태인 면상발열체를 이용한 발열조끼까지 제조되고 있다. 또한 전자산업분야에서도 반도체형 가스센서용 히터로 미세발열체가 사용되고 있다. 금속산화물 반도체(SnO_2, WO_3, ZnO 등)를 감지 물질로 사용하여 공기 중의 CO, NO_x 가스 등 특정 가스를 검출하는 반도체형 가스센서들은 가스를 감지하기 위해 일정한 작동 온도를 유지해야 한다. 이러한 작동온도는 센서의 동작특성(감도, 선택성, 응답시간)을 최적화하는데 중요한 요소이므로 반도체형 가스센서들은 일정한 작동온도를 유지하기 위해 미세 발열체를 장착하고 있다.[3] 현존하는 대부분의 가스 센서들은 귀금속 물질인 Pt를 미세발열체로 사용하고 있다.[4-7] 그러나 Pt는 화학적, 열적 안정성이 높은 반면 가격이 비싼 단점이 있다. 따라서 고가인 Pt 미세발열체를 대체할 수 있는 새로운 저가의 미세 발열체 제조에 대한 연구가 요구되고 있다.

본 연구에서는 NiCr(80:20) 합금을 사용하여 미세발열체를 제조하였으며, 제조된 NiCr(80:20) 미세발열체의 표면 및 전기적 특성과 발열특성에 대하여 조사분석하였다.

제 2 장. 이론적 배경

제 1 절. 전열 재료[1,2)]

1.1 전열 재료의 정의

전열 재료란 간단히 말해서 줄열(Joule's heat)을 이용하기 위한 저항 재료라고 정의 할 수 있다. 여기서 줄열이란 도체에 전류를 걸 때 전류의 제곱과 저항의 곱에 비례하여 발생하는 열을 말한다. 따라서 전열재료는 적당한 전기 저항을 갖고 있어야 하며 고온 내산화성이 좋아야한다. 또 가공이 쉽고, 고온에서도 충분히 강하고, 열팽창계수 및 저항 온도 계수(TCR)가 작은 것이 바람직하다. 모든 전열 재료들은 소정의 높은 온도에서 안정해야 하는 것이 제일 중요한 조건이다. 그리고 전열 재료의 종류는 발열체, 고온용 절연재료, 탄소재료로 구분할 수 있다. 특히, 발열체는 자체 온도가 반드시 피열물의 온도보다 높기 때문에 발열체의 최고사용온도는 피열물 온도(가열온도)보다 높아야 하므로 고온도에서 안정성이 커야한다. 발열체는 금속발열체(합금 발열체, 순금속 발열체 등)와 비금속 발열체(탄화규소 발열체, 탄소질 발열체 등)로 크게 나누어지며, 이들의 중간에 속하는 규소화 몰리브덴 발열체도 있다.

1.2 발열체의 종류와 특징

1.2.1 금속 발열체

금속 발열체에는 합금 발열체와 순금속 발열체로 크게 구분될 수 있다. 가장 일반적으로 사용되고 있는 발열체로는 합금 발열체의 대표적인 니켈-크롬계 합금(니크롬선)과 니켈대신 철과 알루미늄을 사용한 철-크롬계 합금(철크롬선)발열체가 있다. 합금 발열체의 성분 및 사용온도를 표 1에 표시하였다. 표 1의 니크롬 제1종은 고온도에서 연화되지 않고 강도가 크며 냉간가공이 쉽다. 또한 고온가열 후에도 강도가 변화되지 않고 황화성 가스를 제외한 어떤 가스에 대해서도 거의 침식 받지 않으며 고온용 발열체로 널리 쓰이고 있다. 니크롬 제2종은 니크롬 제1종에 비해 내산화성과 고온에서의 강도가 떨어지나 950℃ 이하의 발열체나 고온용 저항으로 적합하고 가공이 쉽다. 철크롬 제1종은 특히 고온사용을 목적으로 한 것이면, 내산성은 크지만 니크롬에 비하여 고온에서 연화된다. 가공이 약간 곤란하고 복잡한 가공을 할 때는 열간가공을 필요로 하는 경우가 있고, 고온사용 후의 재가공은 곤란하므로 공업용 고온전기로의 발열체에 적합하다. 철크롬 제2종은 제1종보다 냉간가공이 더 쉬우며, 마찬가지로 고온사용 후 재가공은 부적당하고 고온에서 연화되기 쉽다.

순금속 발열체에는 대개 용융온도가 높은 백금 몰리브덴, 텅스텐, 탄탈 등이 사용된다. 그러나 이러한 순금속 발열체들은 백금을 제외하고서는 적당한 보호가스(불활성가스)가 필요하거나 진공 중에서 사용하는 것이 요망된다. 순금속 발열체의 특성을 표 2에 나타내었다.

Table 1. Composition and maximum temperature of alloy heating elements.

구 분	Ni(%)	Cr(%)	Fe(%)	Al(%)	Mn(%)	C(%)	기타(%)	최고사용 온도(℃)
니크롬 1종	77~79	19~21	1 이하	–	2.5 이하	0.15 이하	2.0 이하	1,100
니크롬 2종	56~65	15~18	나머지	–	1.5 이하	0.20 이하	2.0 이하	900
철크롬 1종	–	23~26	나머지	4~6	1 이하	0.10 이하	3.0 이하	1,200
철크롬 2종	–	17~21	나머지	2~4	1 이하	0.10 이하	3.0 이하	1,100

Table 2. Characteristic of unalloyed heating elements.

구 분	백 금	몰리브덴	텅스텐	탄탈
용융온도(℃)	1,768	2,610	3,380	2,886
저항률(μΩcm)	10.6(20(℃))	5.5(0(℃))	5.5(0(℃))	12.5(20(℃))
보호가스나 진공에서 용융온도	대기중에서 용융온도 근처까지 안정	H_2, 아르곤, 헬륨 중에서 용융온도 근처까지 안정, 진공 중 1,700(℃)까지 안정	H_2, 아르곤, 헬륨 중에서 용융온도 근처까지 안정, 진공 중 2,000(℃)까지 안정	아르곤, 헬륨 중에서 용융온도 근처까지 안정

1.2.2 비금속 발열체

비금속 발열체에는 탄화규소 발열체, 탄소질 발열체, 산화물 발열체, 염욕 발열체가 있다. 탄화규소 발열체는 탄화규소(SiC)를 주성분으로 한 발열체이고 일반적으로 0.1~0.25[Ω · cm]의 저항률을 가지며, 그 배합에 따라 적당한 저항률을 가진 것을 만들 수가 있다. 산화가 어렵고 1400~1600℃정도의 고온에 견디며, 전열선에 비하여 소형으로 될 수 있는 장점이 있으나 단자를 붙일 수 없고 사용개시 때에 온도계수가 부(-)로 되는 단점이 있다. 탄소질 발열체에는 탄소입자(kryptol)를 사용하는 것과 인조흑연을 가공하여 사용하는 것이 있다. 탄소입자는 노에서 구운 탄소나 인조 흑연의 입자로서 지름이 2~8mm 정도이다. 전기저항은 주로 접촉저항에 의하여 결정되며 온도, 접촉압, 가스압 등에 따라 변화하지만 약 0.5~6[Ω · cm]의 범위이다. 산화물 발열체는 금속산화물이며 내열성이 높고 고온에서 비교적 도전성이 좋은 것은 발열체로서 이용할 수 있다. 현재 ZrO_2를 주성분으로 하고 CaO, MgO, Y_2O_3를 첨가한 것이 발열체로서 실용되고 있다. 그러나 저항온도계수가 크고 부(-)특성이며 상온에서 저항이 크고 통전이 곤란하다. 염욕 발열체는 염류가 비교적 낮은 온도에서 용융하고 높은 도전율을 갖는 특성으로부터 액체 발열체로 이용한 것이다. 주의할 점은 염류가 피열물이나 용기를 침식하지 않도록 해야 한다. 금속의 열처리 등 균일하게 급속히 가열할 필요가 있을 경우에 등에 사용된다. 그리고 저항온도계수가 부(-)특성이므로 전류를 흘릴 경우 미리 염류를 용융하고 직렬로 리액터를 사용한다.

1.2.3 규화 몰리브덴 발열체

규화 몰리브덴($MoSi_2$)을 주성분으로 한 발열체로서 탄화규소 발열체보다 고온의 대기(약 1700℃)중에서 사용할 수 있다. $MoSi_2$ 또는 Mo와 Si의 분말을 불활성 기체 중에서 소결하여 만든다. 장점은 내식성이 크다는 것이고, 단점으로는 상온에서 부서지기 쉽고 충격에 약하며 고온에서 연화되기 쉽다는 것이다.

제 2 절. 써미스터(*Thermistor*)[8,9,10]

2.1 써미스터(Thermistor)

세라믹 반도체의 대표적인 것은 써미스터(Thermistor)이다. 써미스터(Thermistor)는 Thermally Sensitive Resistor의 약자로 온도에 민감한 저항체를 말한다. 즉, 작은 온도 변화에도 민감하게 영향을 받아 저항이 증가하거나 감소한다. 써미스터(Thermistor)는 트랜지스터의 회로의 온도보상, 온도측정, 제어 또는 통신기의 자동 이득 조절 등에 예부터 사용되고 있다. 써미스터가 가지는 저항-온도특성에 의해서 음의 온도계수를 지닌 NTC(negative temperature coefficient) 써미스터와 양의 온도계수를 지닌 PTC(positive temperature coefficient) 써미스터로 분류된다. 그리고 어떤 온도에 도달하면 갑자기 저항이 크게 변화는 CTR(Critical Temperature Resistor) 써미스터가 있다. 써미스터의 3가지 특성에 대하여 그림 1에 나타내었다.

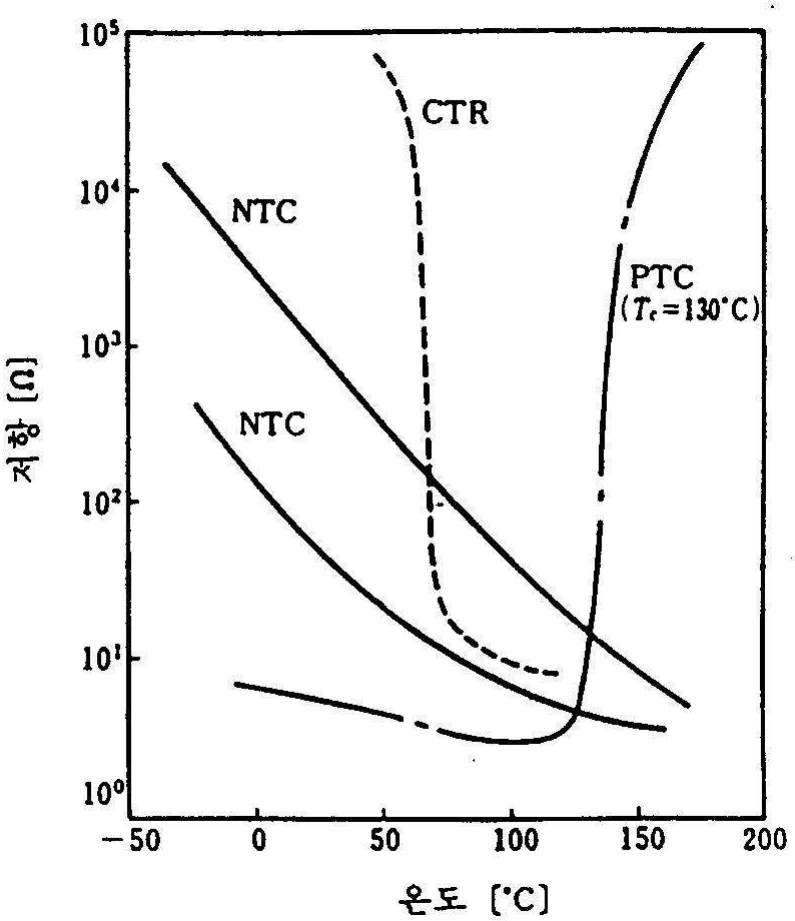


Fig. 1. Temperature characteristic of various thermistor.

2.2 써미스터(Thermistor)의 종류와 특징

2.2.1 NTC(부특성) 써미스터

NTC 써미스터는 온도 증가에 따라 저항치가 감소하는 재료이며 온도계수는 -3~-6%/K이다. 일반적으로 Mn, Ni, Co, Fe, Cu 등의 천이 금속산화물을 2~4종 혼합하여, 소정의 형상으로 성형한 후 1200~1500℃의 고온에서 소결한 복합 산화물 세라믹스이고, 그 특성은 재료조성을 변화시켜 어느 정도 넓은 범위에 걸쳐 임의로 제어할 수 있다. NTC 써미스터의 저항-온도특성은 반도체 물성론에서 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$R = R_o \exp B(1/T-1/T_o) \quad (1)$$

여기에서, R 및 R_o는 각각 온도 T와 T_o[K]일 때의 저항치를 나타내고, T_o는 일반적으로 298.15 K(25℃)를 기준으로 하는 경우가 많다. 식 1에서 알 수 있듯이 그림 2에 나타난 바와 같이 직선관계를 갖고, 직선의 구배가 B 정수에 상당하며 B의 값은 다음식으로 나타낼 수 있다.

$$B = (\ln R_2 - \ln R_1) / (1/T_2 - 1/T_1) \quad (2)$$

여기서, R_1과 R_2는 각각 온도 T_1, T_2에서 측정한 저항치를 나타낸다. 그러나 실제로 사용하는 반도체 재료에 대해서 저항과 온도의 관계는 엄밀히 직선이 되지 않기 때문에 정밀한 온도 특성이 필요한 경우에는 저항-온도특성을 다음식과 같이 나타내는 것이 바람직하다.

$$R = A \cdot T-C \exp(D/T) \quad (3)$$

여기에서, A, C 및 D는 재료조성에 의존하는 정수로, 그 중에서 C는 양 또는 음의 값을 나타낸다.

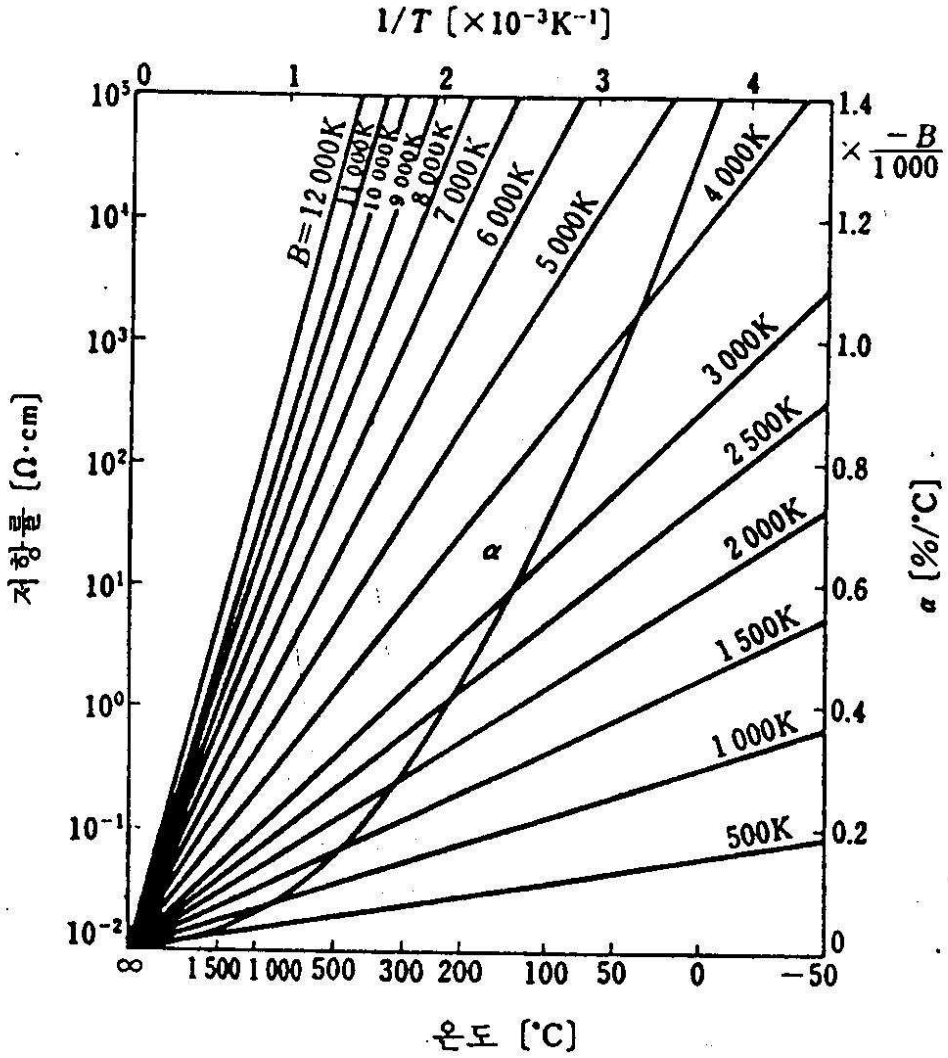


Fig. 2. Theory temperature characteristic of NTC thermistor.

2.2.2 PTC(정특성)써미스터

PTC 써미스터는 온도 증가에 따라 저항치가 증가하는 재료이며 온도계수는 6~60%/K으로 NTC의 온도 계수보다 훨씬 큰 값을 갖는다. PTC에 이용되는 세라믹스는 티탄산바륨($BaTiO_3$)인데 이것은 고유전율형 축전기에서도 사용되는 재료이다. 이 티탄산바륨($BaTiO_3$)에 미량(0.1~1.5%)의 란탄·이트륨·비스무트 및 토륨(Th) 등의 산화물을 혼합하여 소성하여 만든다. PTC 써미스터의 저항-온도특성을 그림 3에 나타내었다. PTC의 온도-저항특성은 다음식과 같이 나타낼 수 있다.

$$R = R_o \exp \alpha(T-T_o) \quad (4)$$

여기에서, R_o는 기준온도 T_o일 때의 저항이고, α는 저항온도계수이다.

PTC 써미스터의 반도체화 및 저항급변기구에 대해서는 각각 다음과 같이 설명이 되어지고 있다. 먼저, 반도체화 기구로서는 첨가한 이종원자가 Ba(또는 Ti)의 위치에 치환하여 Ti에 보상된 전자가 외부전계에 의해서 이동하는 원자가 제어형 모델이 고려되고 있다.

$$Ba^{2+}Ti^{4+}O_3^{2-} + xLa^{3+} \rightarrow Ba_{1-X}^{2+}La_X^{3+}Ti_{1-X}^{4+}(Ti^{4+}e^-)_XO_3^{2-} \quad (5)$$

한편, 저항급변기구에 대해서는 그림 4에 나타낸 Heywang의 가설에 따르면 $BaTiO_3$ 반도체를 구성하고 있는 입자의 표면에 산소나 불순물 등이 과잉으로 존재하면, 이러한 것이 억셉터가 되어 입계주위에서 전자를 포획하여 입계에 공핍층을 형성한다. 그래서, 이 공핍층이 입계에 포텐샬 장벽을 형성하여 큐리점 이상에서의 고저항의 원인이 되는 것으로 고려되는 결정입계설이 지배되고 있다. PTC의 전기특성으로는 정특성(전압-전류특성), 허용전력 및 동특성(전류-시간특성)이 있다. 정특성은 PTC 써미스터에 전압을 가하면 자기가열에 의해서 온도가 상승하는데. 그에 따라서 열방산량도 증가하기 때문에 충분한 시간이 경과한 후에는, 소자의 입력에너지와 거기에서 손실되는 열적에너지가 평형이 되고 어느 온도에서 안정된다. 즉,

$$VI = D(T - T_o) \quad (6)$$

로 나타낸 바와 같은 평형상태에 도달한다. 여기에서 D의 값을 열방산 정수라 하고, 자기가열에 의해서 온도를 1℃ 상승시키는데 필요한 전력 [mW/℃]를 의미한다. 이 평

형상태에서 단자전압과 전류의 관계를 나타낸 것이 정특성으로 그림 5에 나타내었다. PTC 써미스터의 전압-전류특성의 최대특징은 어느 값 이상의 전압범위에서는 전압이 증가함에 따라 전류가 감소하는 전류제한작용을 갖는 것이다. PTC 써미스터의 허용온도는 전극재료나 외장도료의 내열성 혹은 사용시의 분위기, 매질 등에 의해서 제약을 받는데, 이 최고 허용온도 T_{max}를 넘지 않는 한도의 전력을 허용전력 WA라 하고 다음 식으로 구해진다.

$$WA = D(T_{max} - T_a) \quad (7)$$

PTC 써미스터에 일정이상의 전류를 흘리면 자기발열하고 저항치가 시간과 함께 증가하며 전류가 급격히 감소하는데, 이러한 시간의 경과와 함께 전류가 급감하고 평형상태에 도달하기까지의 전류-시간의존성을 동특성이라 하며 그림 6에 한 예를 나타내었다.

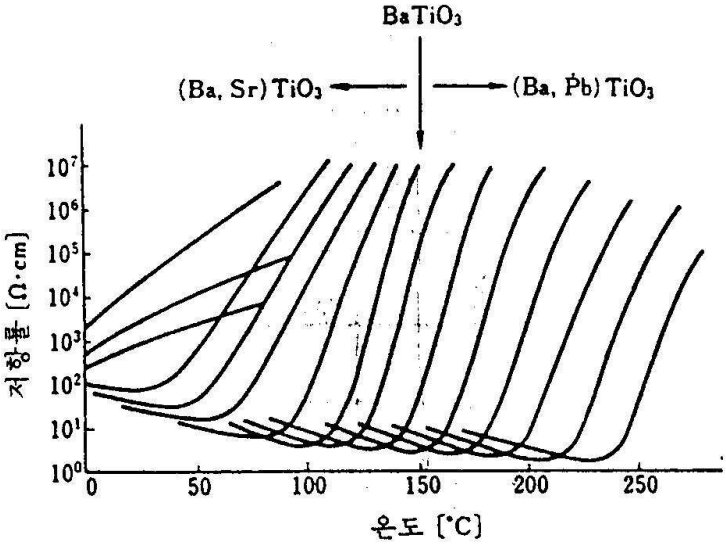


Fig. 3. Resistance – Temperature characteristic of PTC thermistor.

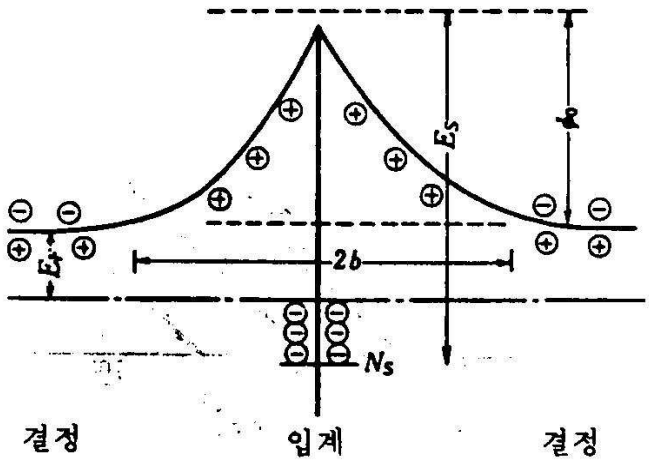


Fig. 4. Energy band model of interface by Heywang.

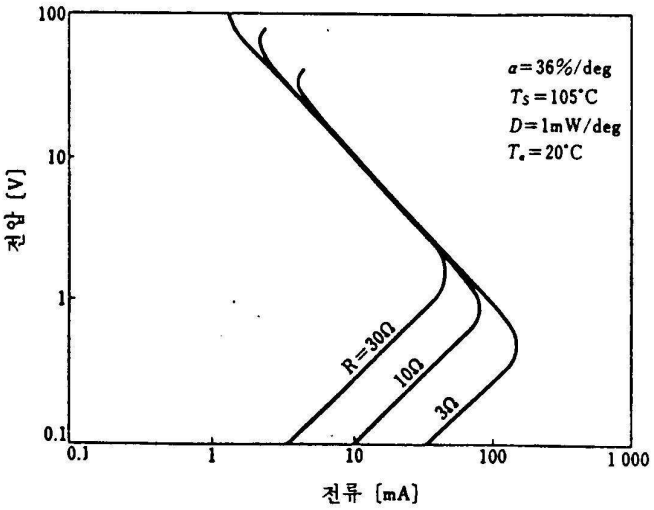


Fig. 5. Voltage – Current characteristic of PTC thermistor.

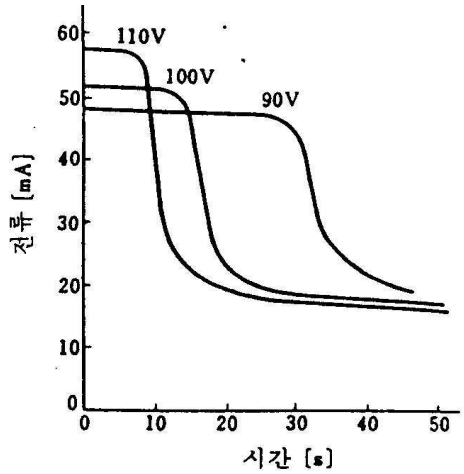


Fig. 6. Current – Time characteristic of PTC thermistor.

2.2.3 CTR(급변)써미스터

CTR[Critical Temperature Resistor: 임계온도(특성의) 저항체]은 크라이시스터(crisistor) 또는 급변 써미스터라 한다. 상온에서 비교적 높은 저항치를 가져 전류를 통과시키기 어렵지만 온도를 점차적으로 상승시켜 일정한 온도가 되었을 때 저항이 갑자기 감소하여 전류를 쉽게 통과시키는 색다른 특성을 가지고 있다. CTR은 재료적으로 분류하면 VO_2계와 Ag_2S계가 있는데, 현재 실용화 되어 있는 것은 대부분 VO_2계이다. 이 VO_2계 CTR은 V_2O_5와 P_2O_5, B_2O_3 등 의 산화물 및 BaO, CaO, SrO 등의 산화물의 혼합체를 유리상으로 용융하고, 여기에 Pt선을 전극으로 적당한 환원 분위기로 소결시킨 후 급냉하여 만들어진다. CTR 써미스터의 저항-온도특성을 그림 7에 나타내었다.

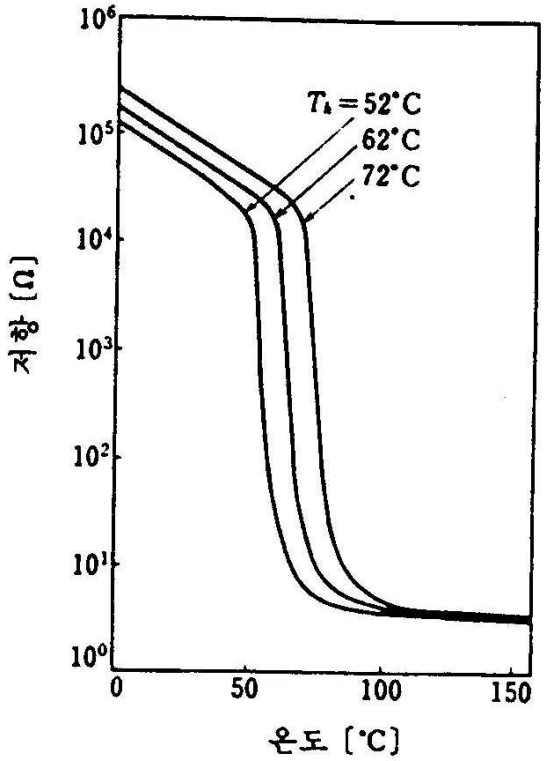


Fig. 7. Resistance – Temperature characteristic of CTR thermistor.

제 3 절. 저항 온도 계수(*TCR*)[11)]

α(alpha)로 표시되는 온도 계수는 온도 변화에 따라 저항이 얼마나 변화하는가를 나타낸다. 양의 α값은 온도와 함께 저항이 증가함을, 음의 α값은 감소함을, α가 0인 것은 온도에 따른 저항이 일정하다는 것을 나타낸다. 금속과 탄소에 대한 α의 대표적인 값을 표 3에 나타내었다. α가 정확한 상수는 아닐지라도 온도의 상승에 의한 선 저항의 증가는 근사적으로 다음 공식에 의해 계산할 수 있다.

$$R_t = R_o + R_o(\alpha\Delta t) \quad (8)$$

여기서 R_o는 20℃에서의 저항, R_t는 온도 상승 후의 저항, Δt는 20℃이상에서 온도의 증가분이다. 실제에서 양의 α는 열이 선 도체의 저항을 증가시킴을 뜻한다. 이때 일정한 인가 전압에서 전류 I는 감소한다. 음(-)의 α값은 온도가 증가함에 따라 저항이 감소한다는 것을 의미한다. 음(-)의 α는 탄소 써미스터에 이용된다. 영(zero)의 α는 온도가 변화하여도 저항이 일정한 것을 의미한다. 예를 들어, 금속 합금인 콘스탄탄(constantan)과 망가닌(manganin)은 α가 0이다. 이는 온도가 변화해도 저항값이 변하지 않는 정밀 권선 저항기에 사용된다.

Table 3. Characteristic of a conductor(Temperature Coefficient of Resistance).

종 류	설명과 기호	ρ = 20[℃]에서의 고유 저항 [cmil·Ω/FT]	[℃]당 온도 계수 α	융 점 [℃]
알루미늄	원소(Al)	17	0.004	660
탄소	원소(C)	†	−0.0003	3000
콘스탄탄	55% Cu, 45% Ni, 합금	295	0 (평균)	1210
구리	원소(Cu)	10.4	0.004	1083
금	원소(Au)	14	0.004	1063
철	원소(Fe)	58	0.006	1535
망가닌	84% Cu, 12% Mn, 4% Ni, 합금	270	0 (평균)	910
니크롬	65% Ni, 23% Fe, 12% Cr, 합금	676	0.0002	1350
니켈	원소(Ni)	52	0.005	1452
은	원소(Ag)	9.8	0.004	961
강철	99.5% Fe, 0.5% C, 합금	100	0.003	1480
텅스텐	원소(W)	33.8	0.005	3370

*표에는 근사값들이 주어져 있다.
†탄소는 구리 저항의 2500~7500배의 저항값을 가지고 있다. 흑연도 탄소의 일종이다.

제 3 장. DC 마그네트론 스퍼터법으로 제조한 NiCr (80:20) 미세 발열체의 특성

제 1 절. 서 론

금속산화물 반도체인 SnO_2, ZnO, WO_3 등을 감지물질로 사용하여 공기 중의 CO, NO_x 가스 등 특정 가스를 검출하는 반도체형 가스센서들은 대부분 가스 감지를 위해 100~400℃ 정도로 작동 온도를 유지하여야 한다.[12-14] 또한 센서의 작동온도는 센서의 동작특성(감도, 선택성, 응답시간)을 최적화 시키는데 중요한 요소이기 때문에 반도체형 가스센서들은 일정한 작동 온도를 유지하기 위해 미세발열체를 장착하고 있으며, NiFe 합금, SiC 박막, NiCr, Pt/Ti, Pt/Cr 등의 미세 발열체에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.[15-17] 특히, 전열합금발열체(electrical heating material)의 한 종류인 NiCr 합금은 내고온 산화성 및 내부식성이 좋아 저항 및 발열체로서 널리 사용되어 왔으며, 최근에는 chip resistor, micro-heater 등의 재료로 연구가 진행되고 있다.[18,19] NiCr 합금박막은 낮은 저항온도계수(TCR; Temperature Coefficient of Resistance)와 큰 고유저항 및 높은 안정성의 특성을 갖기 때문에 정밀급 저항관련 전자부품에 많이 응용되고 있다.[20-22] NiCr 합금에서 Cr 량이 증가함에 따라 내식성과 고유저항이 증가하지만 가공성이 나빠지기 때문에 최적치인 Cr 20% 합금이 전열합금의 기본 조성으로 되어있다.[23] 최근 첨단전자산업의 발전으로 인하여 전자부품의 소형화 및 경량화가 이루어지고 있으며, Si 미세가공기술을 이용한 집적화 및 대량생산이 가능한 MEMS(micro electron mechanical system)의 연구가 진행되어지고 있다.[24,25] 이에 따라 전자재료 혹은 반도체 재료로 사용하기 위한 합금 재료들의 박막화 연구가 진행되어지고 있다. NiCr 합금 박막을 증발법(evaporation)으로 증착하면 Ni성분과 Cr성분의 증기압 차이로 인하여 제조된 박막의 조성 재현성이 어려운 단점을 갖기 때문에 최근에는 주로 스퍼터(sputter)법으로 NiCr 합금박막을 제조하고 있다.[26] 또한, 대부분의 반도체형 가스센서들은 고가의 귀금속 물질인 Pt를 저항제로 사용하고 있다.[3-7] 가스센서소자들의 제

품경쟁력을 향상시키기 위해서는 이러한 고가의 Pt 발열체를 대체할 수 있는 새로운 저가의 미세 발열체를 제조하기 위한 연구가 필요하다. 따라서 본 연구에서는 DC 마그네트론 스퍼터를 증착장비로 사용하여 NiCr 합금타겟(80:20)으로 Al_2O_3/Si 기판 위에 NiCr 박막을 제조하였고, 열처리 온도 및 분위기에 따른 미세구조변화와 표면산화특성을 분석하였으며, 조성변화 및 계면에서의 확산 거동을 고찰하였다. 또한 제조된 NiCr 미세발열체의 저항 및 발열특성도 조사 분석하였다.

제 2 절. 실험방법

NiCr 박막을 제조하기 위하여 Ni:Cr의 비가 80:20이고 지름이 2-inch인 NiCr 합금 타켓을 사용하였다. NiCr 박막을 증착하기 위해 (100) 방향성을 갖는 P형의 실리콘 단결정을 기판으로 사용하였고, 기판과 NiCr 박막 사이의 절연을 위하여 Al_2O_3 막을 E-beam evaporator로 증착하였다. Al_2O_3 절연막 증착에 사용된 증발원은 분쇄된 알루미나 소결체(99.8%, Aldrich Co.)를 사용하였고, E-beam 파워는 8.04[Kw], 전류는 50 mA 상태에서 산소를 3 sccm 흘려주며 약 120nm 두께로 Al_2O_3 절연막을 증착하였다. 제조된 Al_2O_3 절연막 위해 DC 마그네트론 스퍼터를 사용하여 NiCr 박막을 약 250nm의 두께로 증착시켰다. 증착조건은 표 4에 나타낸 바와 같이 NiCr(80:20) 합금 타겟을 사용하여 상온에서 8.0×10^{-6} Torr 이하의 진공상태에서 Ar 가스를 50sccm 흘려주며 증착하였다. 증착된 NiCr 박막은 두 가지 방법으로 열처리하였다. 첫 번째 열처리방법은 NiCr 박막을 300℃, 400 ℃, 500 ℃, 600 ℃, 700℃에서 6시간 동안 공기 중과 수소분위기로 각각 열처리하는 방법이고, 두 번째 방법은 NiCr 박막을 먼저 500℃에서 6시간 동안 공기 중에서 열처리한 후 다시 수소분위기에서 300 ℃, 400 ℃, 500 ℃, 600 ℃, 700 ℃로 6시간 동안 열처리하는 순차적 이중 열처리방법이다. NiCr 박막의 열처리 온도 및 분위기에 따른 미세구조 변화를 관찰하기 위하여 FESEM(Hitachi S-4700) 분석을 하였으며, NiCr 박막의 표면 산화 특성을 분석하기 위하여 XPS(VG-Scientific ESCALAB 250)분석을 하였다. XPS 분석은 X-ray 에너지원으로 Al kα(1486.6 eV)을 이용하였고, 스캔 간격은 각각 1eV (wide scan), 0.05eV(narrow scan spectrum)로 하였다. AES(Perkin-Elmer PHI-660)분석을 통하여 NiCr 박막의 두께에 따른 조성변화 및 열처리 과정에서 NiCr 박막과 Al_2O_3 절연막 사이의 경계면에서의 열적 거동을 관찰하였다. AES 분석 조건은 beam voltage는 5 kV, 기울기(tilt)는 30 dergee, 스퍼터 시간은 12초 간격으로 하였다. NiCr 박막의 저항은 4-point prove법을 이용하여 측정하였다. 발열특성은 shadow mask를 이용하여 NiCr 박막 히터를 그림 8과 같이 패턴 형태로 증착하였다. 제조된 NiCr 박막 히터에 DC 전압 5 V와 12 V를 각각 인가하여 발열 온도를 측정하였다.

Table 4. Deposition condition of NiCr thin films.

Parameter	Condition
Substrate	Al_2O_3/Si-Substrate
Target	NiCr(80:20) alloy target
Vacuum	8.0×10^{-6}Torr
Ar Gas	50sccm
DC Power	450V, 50mA
Rotate(Sub.)	15rpm
Deposition Temp.	at room-temperature
Deposition Time	45min

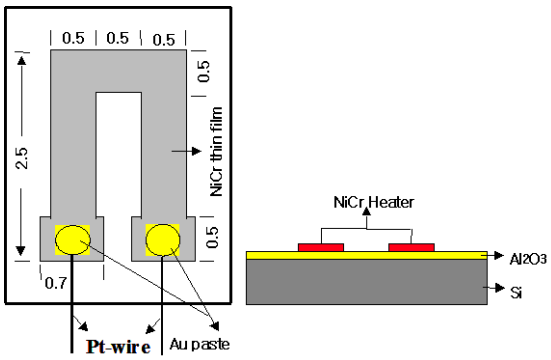


Fig. 8. The pattern of NiCr thin film heater.

제 *3* 절. 결과 및 고찰

3.1 공기 중과 수소분위기에서 각각 열처리한 *NiCr* 박막

3.1.1 FESEM 분석

제조된 NiCr 박막의 SEM 분석 결과를 그림 9, 10에 나타내었다. 그림 9는 공기 중에서 열처리한 시편들의 SEM 사진이고 그림 10은 수소분위기에서 열처리한 시편들의 SEM 사진이다. 공기 중에서 열처리한 시편들을 살펴보면 300 ℃에서 열처리한 경우에는 작은 입자들과 미세기공이 관찰되며, 400 ℃에서는 작은 결정입자들의 입계형성이 뚜렷해지고, 이후 500 ℃에서는 300 ℃와 400 ℃에서 관찰되던 미세기공이 사라지면서 치밀화되었으며, 600 ℃와 700 ℃에서는 작은 입자들이 서로 결합하여 결정성장을 나타내었다. 일반적인 열처리과정에서 치밀화와 입자성장은 동시에 일어나며, 입자성장 시에 기공은 성장하고 치밀화 시에 기공은 수축한다.[27] 여러 경우에서 치밀화와 입자성장의 혼합은 기공성장 혹은 기공수축에 이르게 한다. 특히, 400 ℃에서 열처리한 시편처럼 비슷한 크기의 기공 구조를 형성할 경우 치밀화는 빨리 일어난다.[27] 즉, 공기 중에서 열처리한 경우 작은 크기의 입자들이 다량 형성되어 결정성장을 억제하고, 작고 균일한 크기의 기공구조를 형성하므로 치밀화가 빨리 일어난다. 한편, 수소 분위기에서 열처리한 시편들은 300 ℃에서 100~300 nm 크기를 갖는 결정 성장들이 나타나고, 열처리 온도가 증가할수록 생성된 결정들이 서로 결합하여 더 큰 결정으로 성장하는 것을 확인할 수 있다. 700 ℃로 열처리한 사진을 보면 500 nm 이상의 크기를 갖는 커다란 결정성장이 나타났다. 또 600 ℃에서는 새로운 작은 결정 입자들이 2차적으로 나타나며 이후 700 ℃에서는 그 수가 증가하였다. 이러한 특성은 수소 분위기에서 열처리한 시편들은 표면에서의 산화물 형성이 억제되어 표면에 다량의 금속성분이 존재하고, 다량의 금속성분들 간의 접촉점이 증가하여 결정 성장이 용이해지므로 700 ℃에서 커다란 결정입자를 형성한 것으로 판단된다.

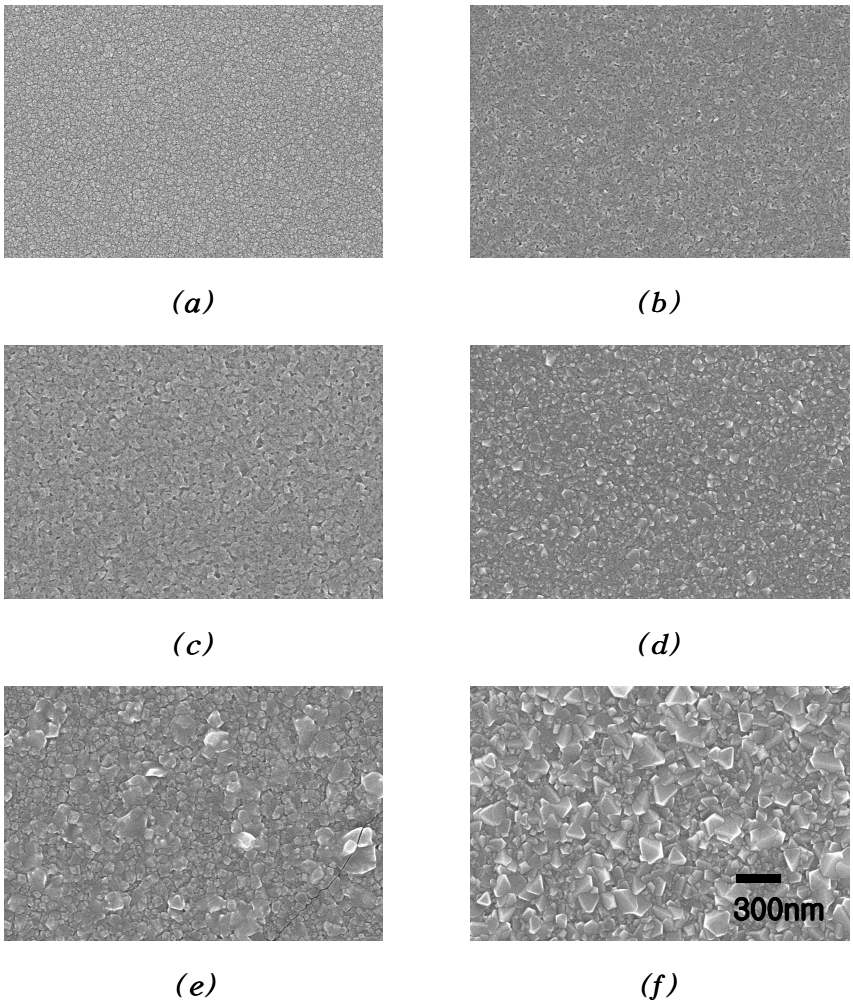


Fig. 9. FESEM surface images for NiCr annealed at various temperature for 6 hr in air.; (a) As-dep., (b) 300 ℃, (c) 400 ℃, (d) 500 ℃, (e) 600 ℃ and (f) 700℃.

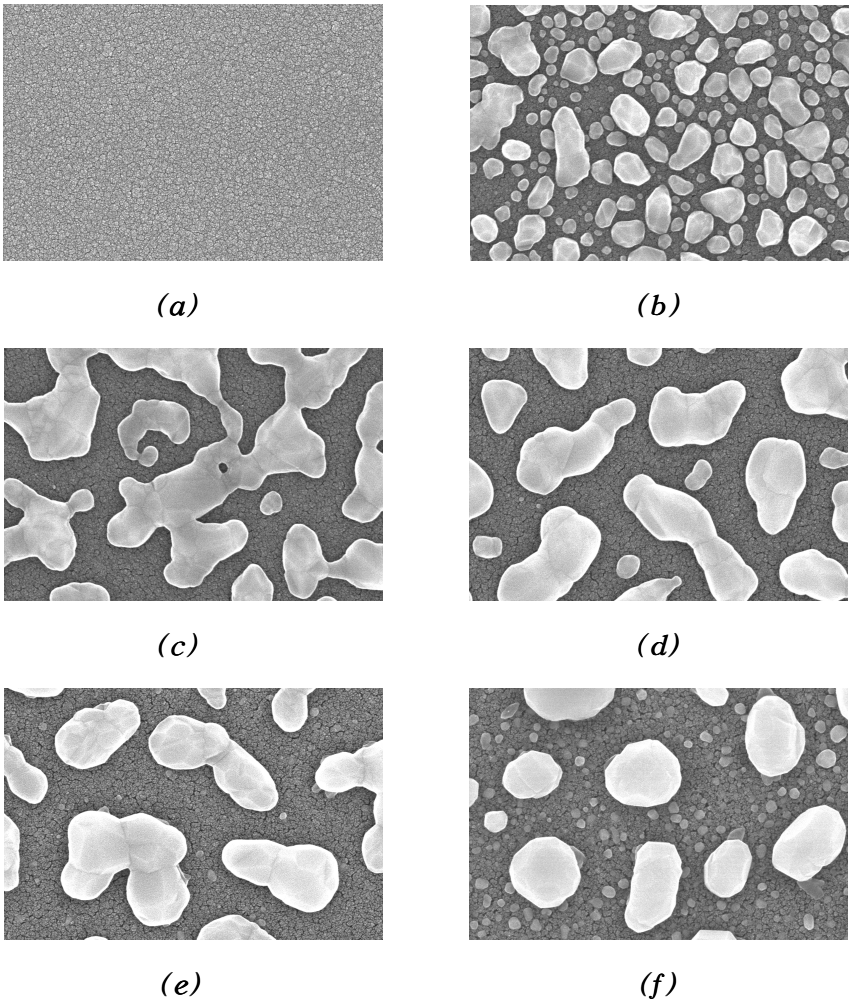
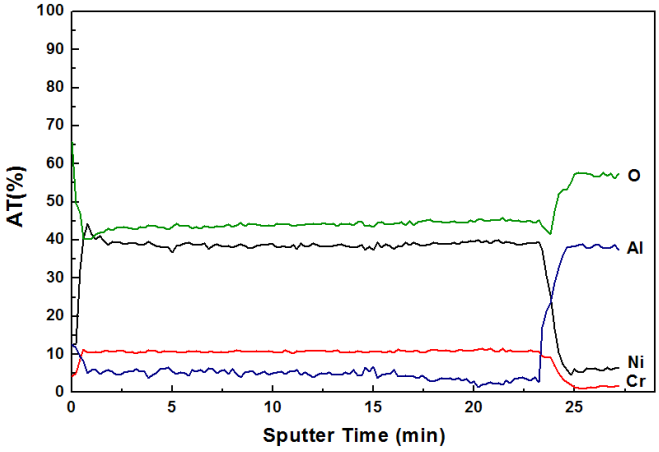


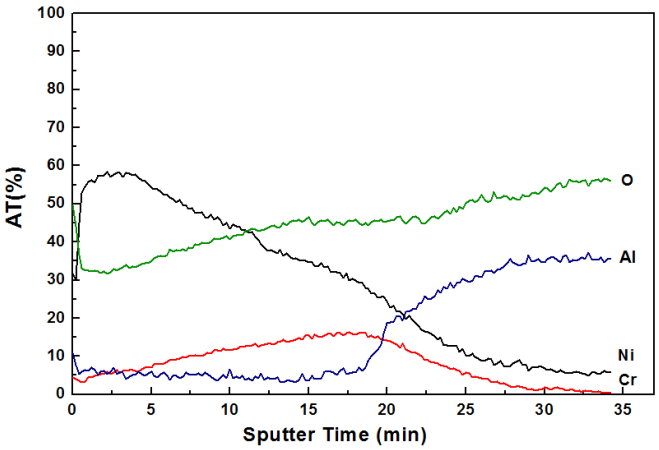
Fig. 10. FESEM surface images for NiCr annealed at various temperature for 6 hr in H_2.; (a) As-dep., (b) 300℃, (c) 400 ℃, (d) 500 ℃, (e) 600 ℃ and (f) 700℃.

3.1.2 AES 분석

NiCr 박막의 열처리 과정에서 열적 거동 및 NiCr 박막과 Al_2O_3 절연막 사이의 경계면에서 확산거동을 조사하기 위하여 수소 분위기에서 500 ℃로 열처리한 시편을 Auger depth profile 분석을 하였고, 분석 결과를 그림 11에 나타내었다. 그림 3의 (a)는 증착 후 열처리 전 시편의 분석결과이고, (b)는 500 ℃로 수소 분위기에서 6시간동안 열처리한 시편의 분석결과이다. 증착 후 열처리하지 않은 시편에서는 Ni 성분, Cr 성분 모두 막의 표면에서 내부까지 전체적으로 고르게 분포되어 있음을 알 수 있다. 이후 열처리를 하면 Cr 성분은 표면에 소량 존재하고 내부로 이동하여 표면보다 Al_2O_3 절연막 쪽에 다량 분포하고 있고, Ni 성분은 막의 내부에서 표면으로 이동 확산하여 표면 부근에 다량 분포하고 있으며 내부로 갈수록 그 양이 감소함을 알 수 있다. 또한 산소가 표면에서는 그 양이 감소하고, 막의 내부로 갈수록 증가함을 알 수 있다. AES 분석결과 수소 분위기로 열처리하면 표면에서 산화물 형성이 억제되어 Ni-metal이 형성되고, 미량의 Ni 산화물과 Cr 산화물이 존재하는 것으로 판단된다. 또, 막의 내부로 갈수록 산소와 Cr의 양이 동시에 증가하는데, 이는 막의 내부에는 Cr 산화물이 형성되는 것으로 사료된다. 즉, 표면에는 Ni-metal과 소량의 Ni 산화물, Cr 산화물이 피막을 형성하고 있고, 점차 내부로 갈수록 Ni 성분과 Cr 성분의 혼합된 영역이 존재하며 Al_2O_3 절연막 부근에는 Cr-metal과 Cr 산화물이 존재함을 확인할 수 있다. 또, 열처리 과정에서 NiCr 증착막과 Al_2O_3 절연막 사이의 경계면에서 Cr 성분과 Al_2O_3 절연막의 상호확산이 일어난다. 이러한 상호확산이 일어나는 이유는 내부에 형성된 Cr_2O_3 산화물과 Al_2O_3의 화합물은 열처리 과정에서 상호확산이 일어나는 이질동상(isomorphic) 화합물이기 때문이다.[28)]



(a)



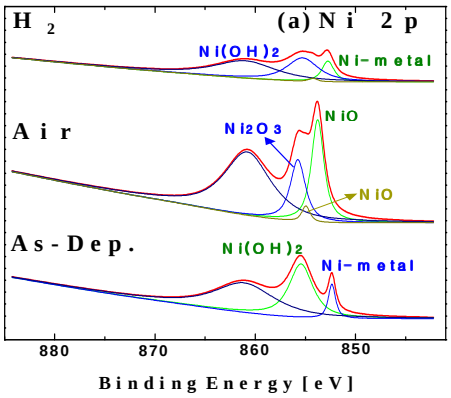
(b)

Fig. 11. Auger depth profiles for NiCr thin films (a) before annealed and (b) after annealing at 500 ℃ for 6 hr in H_2.

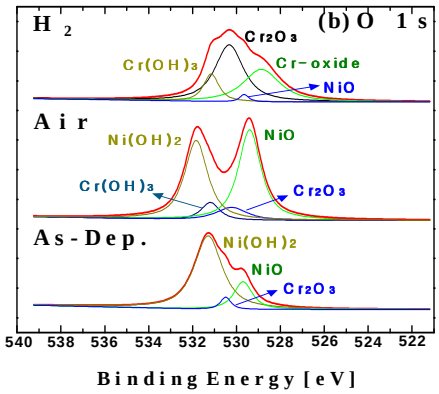
3.1.3 XPS 분석

NiCr 박막의 열처리 온도 및 분위기에 따른 박막의 표면특성을 분석하기 위해 XPS 분석을 하였다. 그 분석 결과를 그림 12에 나타내었고, 모든 결합에너지(binding energy) 값을 C 1s(284.5 eV)로 보정하였다. 먼저, 그림 12에 나타낸 열처리 전 시편의 스펙트럼을 비교분석하면 (a) Ni 2p 스펙트럼에서는 852.3 eV와 855.3 eV에서 각각 Ni-metal과 $Ni(OH)_2$가 검출되었다. 그리고 (b) O 1s 스펙트럼에서도 531.2 eV와 529.6 eV에서 각각 $Ni(OH)_2$와 NiO가 검출되었다. 두 스펙트럼 모두 다량의 $Ni(OH)_2$가 검출되는 것으로 보아 증착 후 열처리 전 시편의 표면에서 대부분의 산소는 OH 형태로 존재하고 있음을 알 수 있다. 이러한 OH 결합은 XPS 분석을 위해 시편의 이동 중에 대기 중의 수분에 노출되어 흡착되었거나 타겟 내부의 native oxide에 의한 것으로 판단된다.[29] 또, (c) Cr 2p 스펙트럼에서는 576.3 eV와 577.4 eV에서 Cr_2O_3와 $Cr(OH)_3$가 검출되고, (b) O 1s 스펙트럼에서도 530.5 eV에서 Cr_2O_3이 검출되었다. 즉, 열처리 전의 시편 표면에서 Ni 성분은 대부분의 Ni-metal과 $Ni(OH)_2$ 및 상대적으로 적은 양의 NiO 형태로 존재하고, Cr 성분은 소량의 Cr 산화물 형태로 존재하고 있음을 알 수 있다. 이후 열처리과정에서 공기 중에서 열처리한 시편을 보면 (a) Ni 2p 스펙트럼에서 열처리 전 존재하던 Ni-metal과 $Ni(OH)_2$는 사라지고, 산화물인 NiO(853.8 eV, 855 eV)와 Ni_2O_3 (855.8 eV)가 검출된다. 그리고 (c) Cr2p 스펙트럼을 보면 Cr 산화물이 미약하게 검출되는데 이는 표면에 Cr 성분이 Ni 성분에 비해 상대적으로 적은 양으로 존재함을 나타내며, 앞서 설명한 AES 분석결과에서 Cr 성분이 열처리 과정에서 막의 내부로 이동하여 표면에는 소량이 존재하는 것과 일치함을 알 수 있다.[30] 반면에 수소 분위기에서 열처리한 시편의 경우에는 (a) Ni 2p 스펙트럼에서 공기 중 열처리 후 나타났던 NiO(853.8 eV, 855 eV)와 Ni_2O_3(855.8 eV)은 사라지고, Ni-metal (852.7 eV)과 $Ni(OH)_2$(855.3 eV)가 검출된다. (b) O 1s 스펙트럼에서도 $Cr(OH)_3$(531.2 eV)와 미량의 NiO(529.6 eV)가 중첩되어 검출되었다. 또 Cr_2O_3(530.2 eV)보다 음의 방향으로 chemical shifting이 일어난 528.9 eV에서 스펙트럼이 검출되는데 이는 CrO 형태인 Cr 산화물이라 판단된다. 그리고, (c) Cr 2p 스펙트럼에서 Cr_2O_3(576.6 eV)의 검출이 확인

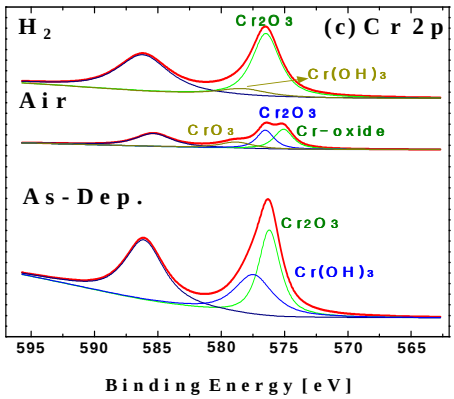
되었고, 미약하게 $Cr(OH)_3$(577.4 eV)가 검출되었다. (b) O 1s 스펙트럼에서도 530.2 eV에서 Cr_2O_3가 확인되었다. 이러한 결과들은 Ni계 산화물들이 수소 분위기에서 Ni-metal로 환원된 것을 보여준다. 특이한 점은 수소 분위기에서 열처리하더라도 Cr 산화물이 검출되는 것을 확인할 수 있는데, 이는 Cr_2O_3이 고온에서 수소 분위기로 열처리하더라도 안정한 상태를 유지하기 때문이다.[31] XPS 분석결과 증착 후 열처리 전 시편의 표면에는 Ni-metal, $Ni(OH)_2$와 소량의 Cr 산화물이 존재하고, 공기중에서 열처리하면 NiO와 Ni_2O_3가 형성되며, 수소 분위기에서 열처리하면 Ni 산화물들은 환원되고 Cr 산화물이 존재함을 알 수 있었다. 그리고 수소 분위기에서 열처리 후 형성된 커다란 입자는 먼저 AES 분석에서 표면에 Ni 성분이 다량 존재하므로 Ni-metal 또는 Ni계 화합물임을 유추할 수 있고, 이후 XPS 분석 결과 수소 분위기 열처리 후 시편의 Ni 2p 스펙트럼에서 Ni-metal이 검출되는 것으로 보아 커다란 결정입자는 Ni-metal이라는 것을 알 수 있다.



(a)



(b)



(c)

Ni 2p		O 1s		Cr 2p	
Compound Name	Binding Energy(eV)	Compound Name	Binding Energy(eV)	Compound Name	Binding Energy(eV)
Ni-metal	852.3 852.7	NiO	529.6	Cr_2O_3	576.3 576.6
NiO	855 853.8	Cr_2O_3	530.2 530.5	CrO_3	578.9
Ni_2O_3	855.8	$Cr(OH)_3$	531.2 531.7	$Cr(OH)_3$	577.4
$Ni(OH)_2$	855.3	$Ni(OH)_2$	531.2 531.7		

(d)

Fig. 12. XPS spectra obtained on NiCr thin films; narrow scan of (a) Ni 2p, (b) O 1s and (c) Cr 2p and (d) Binding energy.

3.1.4 저항 특성

저항특성은 500℃로 열처리한 시편들의 저항을 측정하여 분석하였다. 공기 중에서 열처리한 시편들은 표면의 산화물 형성에 기인하여 465.7 M-Ω의 매우 큰 저항값을 나타내었고, 수소분위기에서 열처리한 시편들은 공기 중에서 열처리한 시편보다 표면에 산화물 형성은 억제 되었지만, 커다란 결정 성장이 일어나 487.3 K-Ω의 저항값을 나타내었다.

3.2 순차적 이중 열처리 방법으로 열처리한 *NiCr* 박막

3.2.1 FESEM 분석

선행 실험 결과, 공기 중에서 열처리한 시편은 작고 균일한 입자분포와 큰 저항을 나타내었고, 수소 분위기에서 열처리한 시편은 커다란 결정성장이 나타났으며 공기 중에서 열처리한 시편보다 저항은 감소하였지만 발열체로서 사용하기에는 너무 큰 저항값을 나타내었다. 그리고 공기 중에서 500 ℃로 열처리한 시편이 가장 치밀한 구조를 나타내었다. 따라서 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 13에 나타내었다. 그림 13은 공기 중에서 500℃로 6시간 동안 열처리한 시편을 다시 수소 분위기에서 6시간 동안 각각 300℃, 400℃, 500℃, 600℃, 700℃로 열처리한 시편들의 SEM 사진이다. 먼저 300℃로 열처리한 시편은 공기 중에서 500℃로 열처리한 시편과 거의 유사한 미세구조를 나타내며, 400℃로 열처리한 시편에서는 미세 기공들이 형성됨을 확인할 수 있었다. 500℃로 열처리한 시편에서는 작은 결정 입자들 사이에 미세기공의 성장을 보여주며, 이후 600℃에서는 미세기공의 성장에 의한 원형의 어두운 부분이 나타난다. 700℃에서는 작은 결정입자들의 결합이 더욱 활성화되면서 커다란 결정성장이 시작되었으며 동시에 커다란 기공 성장도 나타났다. 열처리 온도가 증가함에 따라 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 700℃에서 커다란 결정 성장을 시작하는 것으로 판단된다.

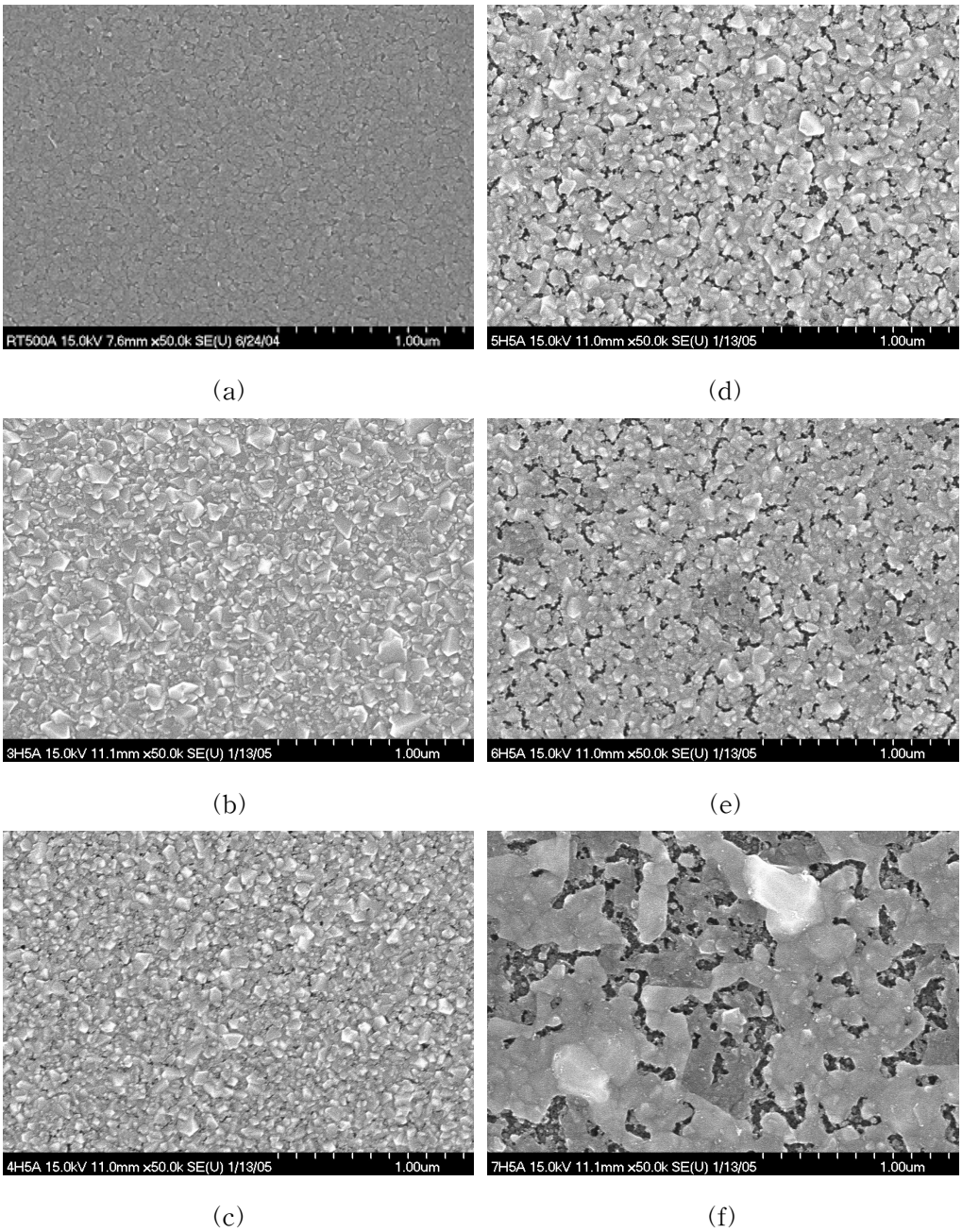
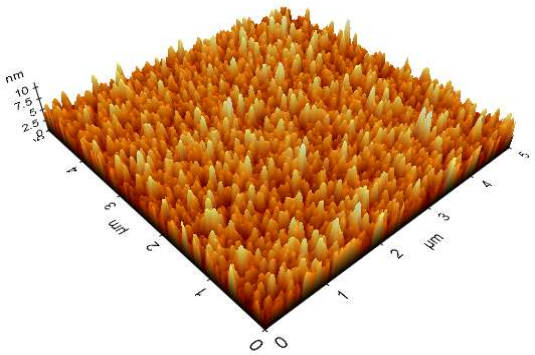


Fig. 13. FESEM surface images for NiCr thin films; (a) annealed at 500℃ for 6hr in air, and followed annealing for 6hr in H_2 at (b) 300℃, (c) 400℃, (d) 500℃, (e) 600℃ and (f) 700℃.

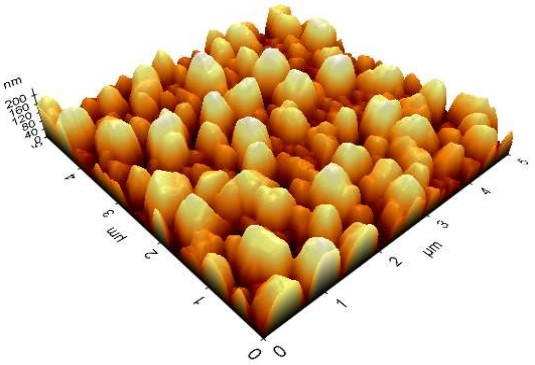
3.2.2 AFM 분석

500℃로 열처리한 NiCr 박막의 표면 거칠기 및 입자분포도를 그림 14, 15에 나타내었다. 열처리 전 시편은 1.336의 표면 거칠기를 나타내었고, 수소 분위기에서 열처리한 시편은 49.197로 큰 값을 나타내었다. 순차적 이중 열처리 방법으로 열처리한 시편은 9.530의 표면 거칠기를 나타내었다. 입자 분포도를 살펴보면 열처리 전 시편에서는 4nm 크기의 입자들을 중심으로 3~5nm 크기의 입자들이 다량 분포되어 있고, 수소분위기로 열처리한 시편은 커다란 결정성장으로 인해 60~160nm 크기의 입자들이 분포되어있고, 최대 200nm 이상의 커다란 결정입자크기를 나타내고 있다. 순차적 이중 열처리 방법으로 열처리 한 시편은 수소분위기로 열처리 한 시편에서 나타난 60~200nm 크기의 결정입자성장을 20nm 크기로 억제하였다.

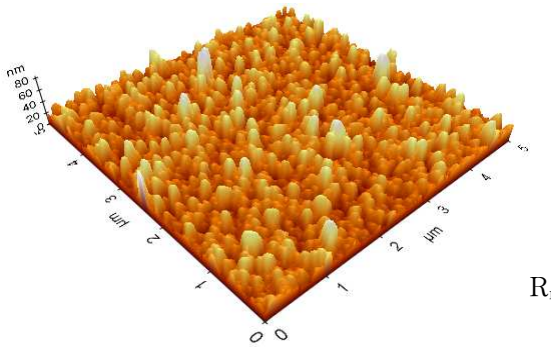
(a)



(b) R_{rms}: 1.336

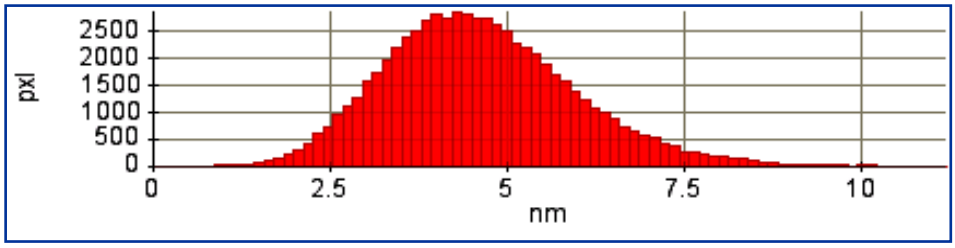


(c) R_{rms}: 49.197

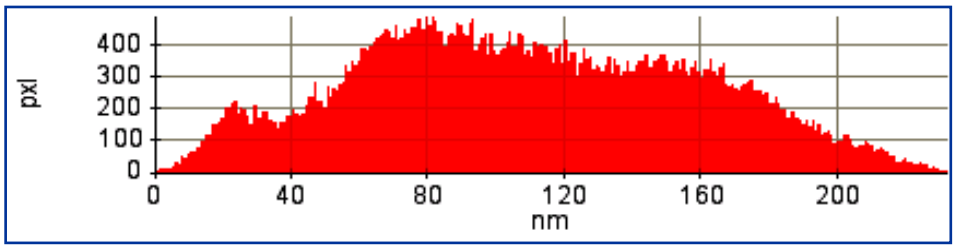


R_{rms}: 9.530

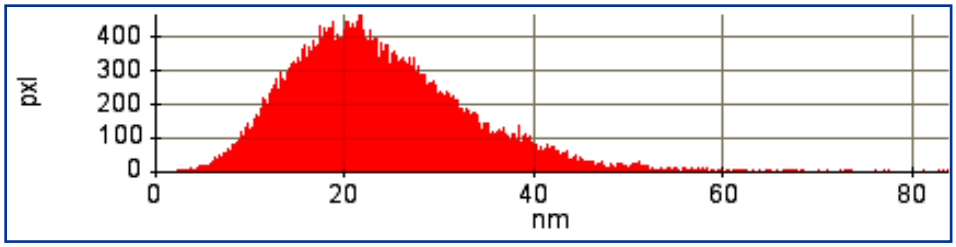
Fig. 14. AFM images for NiCr thin films annealed at 500℃; (a) before annealing, annealed (b) in H_2 ambient and (c) annealed in H_2 ambient after annealed in air ambient.



(a)



(b)



(c)

Fig. 15. Grain size distribution for NiCr thin films annealed at 500℃; (a) before annealing, annealed (b) in H_2 ambient and (c) annealed in H_2 after annealed in air.

3.2.3 XPS 분석

NiCr 박막의 열처리 온도 및 분위기에 따른 박막의 표면 특성을 분석하기위해 XPS 분석을 하였고, 분석 결과를 그림 16에 나타내었다. 정확한 분석을 위하여 모든 결합에너지(binding energy) 값을 C 1s(284.5eV)로 보정하였다. 300℃에서 열처리한 시편은 그림 3(a) Ni 2p 스펙트럼의 853.5eV에서 NiO, 855.3eV에서는 $Ni(OH)_2$, 852.2eV에서는 미량의 Ni-metal이 검출되었다. 그림 3(b) O 1s 스펙트럼에서는 531.2eV에서 $Ni(OH)_2$가 검출되었고, 530eV와 531.7eV에서 각각 Cr_2O_3와 $Cr(OH)_3$가 검출되었다. 그림 3(c) Cr 2p스펙트럼에서도 576.3eV와 577.3eV에서 각각 Cr_2O_3와 $Cr(OH)_3$가 검출되었으며, 578.9eV에서 미량의 CrO_3가 검출되었다. 수소분위기에서 500℃와 600℃로 각각 열처리한 시편들은 매우 유사한 스펙트럼 특성을 나타내었다. 그림 3(a) Ni 2p 스펙트럼에서는 300℃로 열처리한 시편에서 검출되었던 NiO가 사라지고 852.7eV에서 Ni-metal이 강하게 검출되었고, 미량의 $Ni(OH)_2$도 검출되었다. 그림 3(b) O 1s 스펙트럼에서는 300℃에서 강하게 검출되었던 Cr_2O_3는 감소하였고, 531eV와 531.7eV에서 $Ni(OH)_2$와 $Cr(OH)_3$가 검출되었다. 그림 3(c) Cr 2p 스펙트럼에서도 Cr_2O_3와 $Cr(OH)_3$가 검출되었다. XPS 분석결과 500℃로 공기 중에서 열처리한 후 표면에 형성된 산화물들은 수소 분위기에서 300℃로 열처리하여도 일부만 환원되어 금속화가 일어나고, 대부분의 산화물은 안정한 상태로 존재함을 알 수 있었다. 그리고 400℃이상의 고온으로 열처리하면 300℃에서 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℃, 600℃에서 수소 분위기로 열처리하더라도 Cr산화물이 존재하는 것인데 이는 Cr_2O_3가 고온에서 수소분위기로 열처리하더라도 안정한 상태를 유지하기 때문이다.[31] 그리고 OH의 검출은 공기 중에 노출되어 흡착된 것이거나[33], 실제로 $Cr(OH)_3$는 산화크롬(Ⅲ) 수화물 형태인 $Cr_2O_3 \cdot nH_2O$로서 H_2O의 흡착에 기인한 것으로 판단된다.[34]

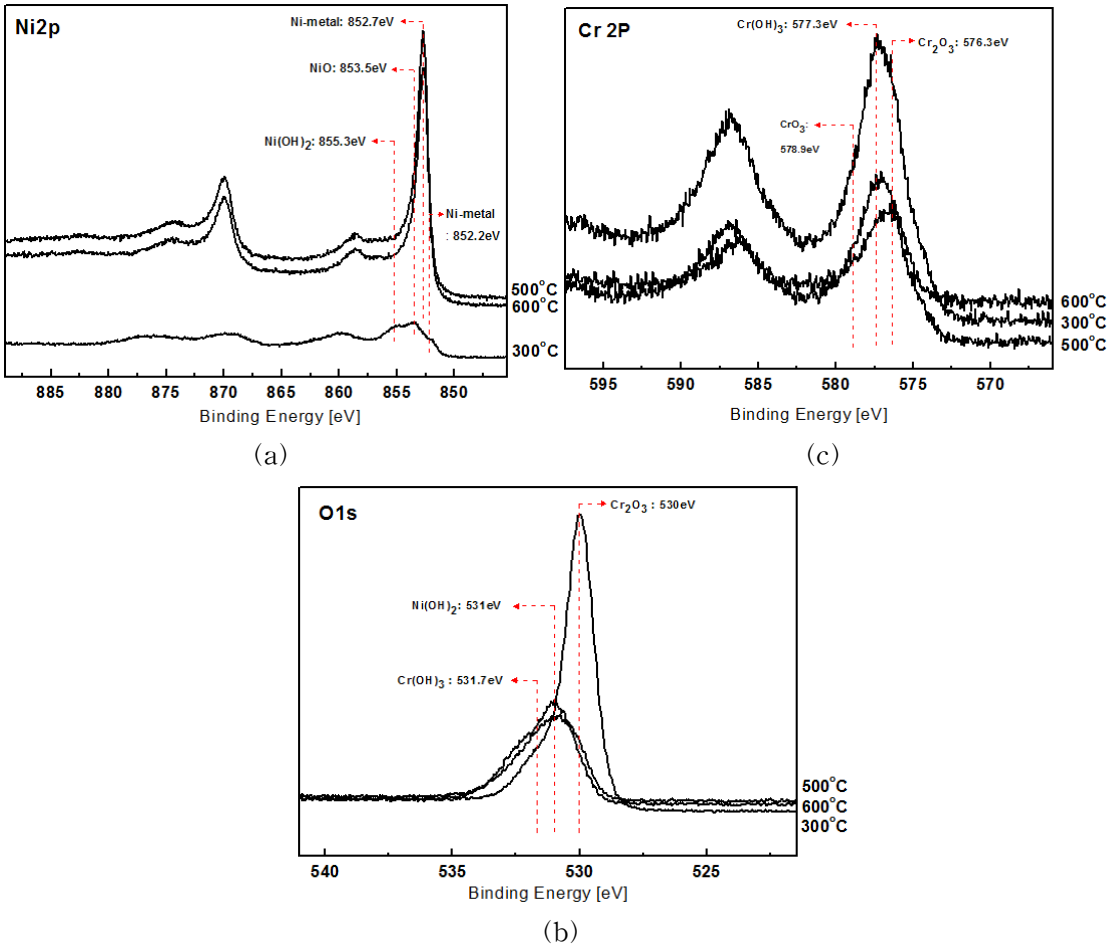
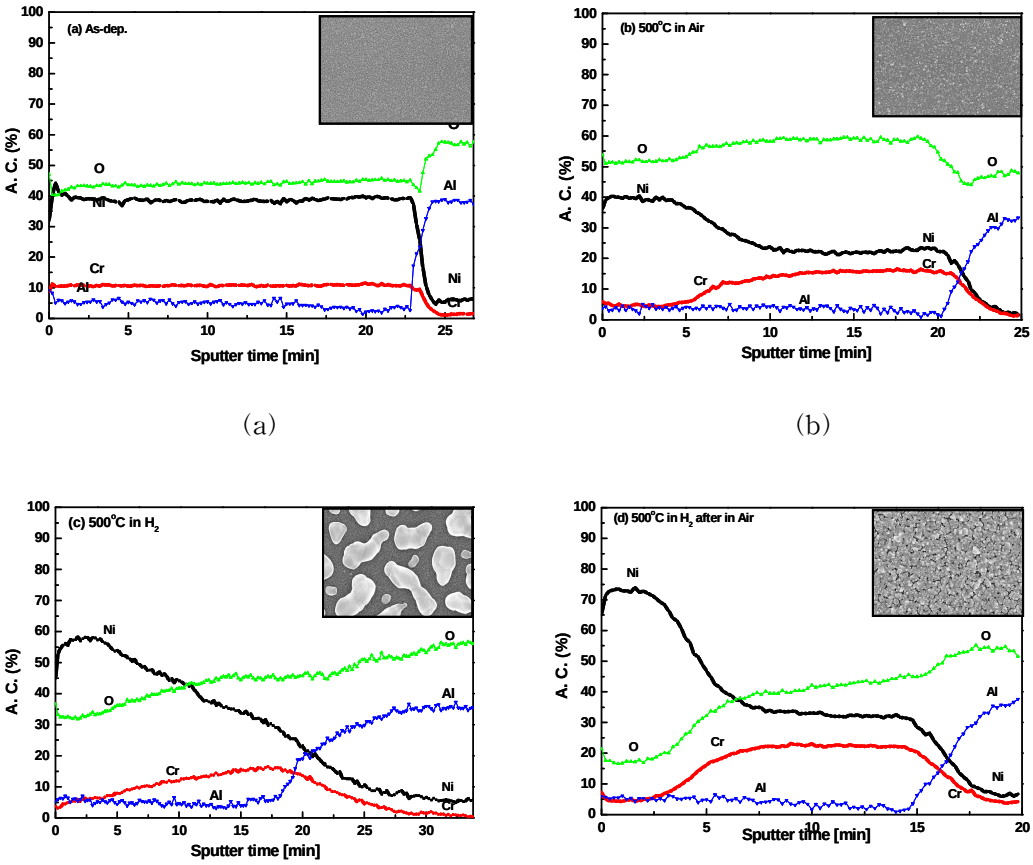


Fig. 16. XPS spectra of NiCr thin films;(a) narrow scan of Ni 2p, (b) narrow scan of O 1s and (c) narrow scan of Cr 2p.

3.2.4 AES 분석

NiCr 박막의 깊이에 따른 조성 분석과 NiCr 박막과 Al_2O_3 절연막 사이의 계면에서의 확산 및 열적거동을 분석하기 위하여 AES 분석을 하였으며, 그 분석결과를 그림 17에 나타내었다. 열처리 전 시편(a)은 박막의 표면부터 내부까지 균일하게 분포되어 있었다. 산소가 높게 나타난 것은 타겟의 native oxide에 기인한 것으로 판단된다. 열처리 후 시편들에서 나타나는 공통적인 변화는 Ni성분은 표면으로 이동하였고, 막의 내부로 Cr이 이동하여 존재하는 것과 NiCr 박막과 Al_2O_3 절연막 사이의 계면에서 상호확산이 일어나는 것이다. 이러한 상호확산이 일어나는 이유는 막의 내부에 형성된 Cr_2O_3 산화물과 Al_2O_3의 화합물은 열처리 과정에서 상호확산이 일어나는 이질동상(isomorphic) 화합물이기 때문이다.[28] 즉, Al_2O_3 절연막 부근에 Cr_2O_3가 존재하고 있음을 의미한다. 공기 중에서 열처리한 시편(b)은 표면에 Ni과 O성분이 다량 존재함으로 NiO가 존재함을 알 수 있고, 막의 내부로 갈수록 Ni성분은 감소하고 Cr 성분은 증가하므로 NiO 층 밑에 Cr 산화물 층이 존재함을 알 수 있다. 이는 그림 12의 (c) Cr 스펙트럼에서 공기 중에서 열처리한 시편은 Cr산화물 스펙트럼이 미약하게 검출되는 것과 일치한다. 수소분위기에서 열처리한 시편은 표면에 Ni 성분은 증가하고 산소는 감소하였으므로 Ni 금속이 표면에 존재함을 나타내고, 내부로 갈수록 산소와 Cr의 거동이 유사하게 움직이는 것을 확인할 수 있었다. 즉 그림 10에 나타난 커다란 결정입자가 Ni 금속임을 보여준다. 공기 중에서 열처리 후 다시 수소분위기로 열처리한 시편(d)는 표면에 70 at%의 Ni 성분이 존재하고 수소분위기에서 열처리한 시편(c)과 마찬가지로 산소와 Cr 성분이 유사하게 거동하므로 표면에 Ni 금속이 존재하고, 내부에 Cr_2O_3가 존재함을 알 수 있다.



(a) (b)

(c) (d)

Fig. 17. Auger depth profiles for NiCr films annealed in various annealing ambient; (a) before annealing, (b) in air, (c) in H_2 and (d) in H_2 after annealing in air.

3.2.5 저항 특성

NiCr 박막의 저항 특성 변화를 그림 18에 나타내었다. 공기 중에서 500℃로 열처리한 시편은 표면의 산화물 형성에 기인하여 465.7M-Ω의 저항이 측정되었고, 300℃로 수소 분위기에서 열처리한 시편은 386.3M-Ω의 저항이 측정되었다. 이는 공기 중에서 열처리 후 형성된 산화물들이 300℃에서 수소 분위기로 열처리하여도 안정한 상태로 존재하여 환원이 적게 일어나는 것으로 판단된다. 하지만, 400℃ 이상의 고온으로 열처리한 시편들은 저항의 급격한 감소가 일어난다. 400℃ 이상의 고온에서는 산화물의 환원화가 많이 일어났기 때문이며, 500℃에서 열처리한 경우에 최소 저항(14.6Ω)을 나타냈다. 그리고 그림 13의 (e)와 (f)에 나타난 것처럼 600℃에서는 미세기공이 성장하여 원형의 어두운 부분이 나타나고, 700℃에서는 결정성장 및 기공성장이 일어나 입자간 연결도가 낮아지기 때문에 600℃와 700℃에서 열처리 한 시편들의 저항이 미세하게 증가하는 것으로 판단된다.

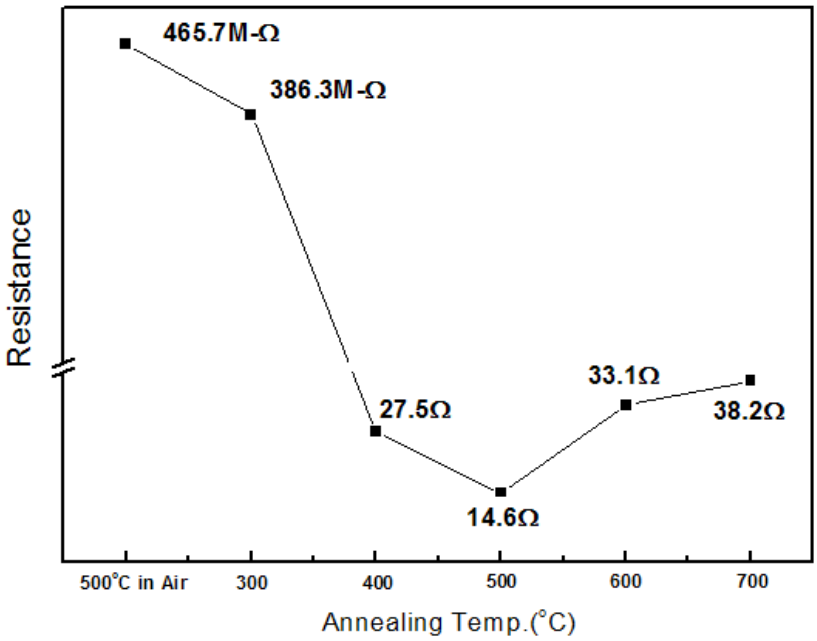


Fig. 18. Resistance variation of NiCr thin films as a function of annealing temperature.

3.2.6 발열 특성

NiCr 박막 히터의 소비전력 및 발열 특성을 그림 19와 그림 20에 나타내었다. 저항과 발열량 관계식

$$Q = (V^2 / R)t \quad (9)$$

에서 발열량은 저항에 반비례하므로 발열특성은 저항이 작을수록 발열량은 증가하지만 소비전력을 고려하면 적당한 저항값을 갖는 것이 좋다. 발열 특성은 DC 전압 1V부터 12V까지 인가하며 측정하였다. 현재 사용되는 백금미세발열체의 경우 5V 인가 시 600 mW의 소비전력과 350 ℃ 정도의 발열 특성을 나타내고 있다. NiCr 미세발열체는 5V와 6V 인가 시에 600 mW의 소비전력을 나타내었고, 이 때 최대 발열온도는 5V 인가했을 때는 160℃, 6V 인가했을 때는 197℃로 백금미세발열체의 45.7%와 56.3%의 발열특성을 보여주었다. 그리고 발열온도 측정 결과 각각 5V와 12V인가 시 최고 160℃와 370℃까지 발열하였다. 백금미세발열체와 비교하여 NiCr 미세발열체는 현재 소비전력 및 최대 발열온도특성에서 미비하지만 NiCr 합금을 이용하여 저가의 미세발열체를 제조할 수 있다는 그 가능성을 제시함에 그 의미가 있다고 생각한다.

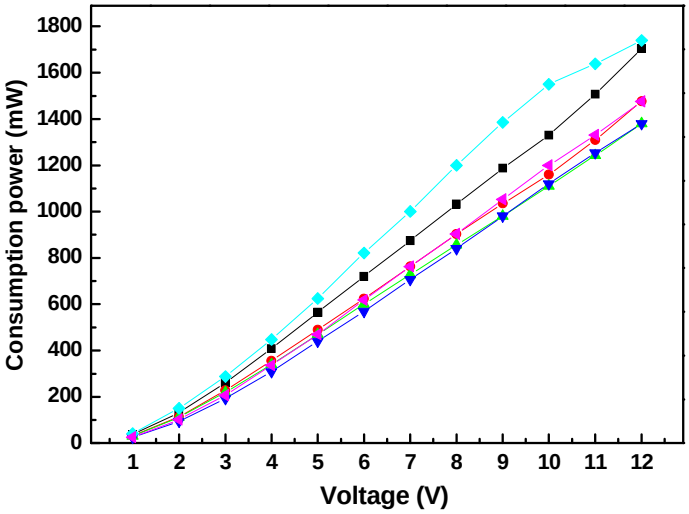


Fig. 19. Consumption power for NiCr micro-heater as a function of the increase of voltage.; NiCr micro-heater was annealed at 500℃ for 6hr in H_2 after annealed in air

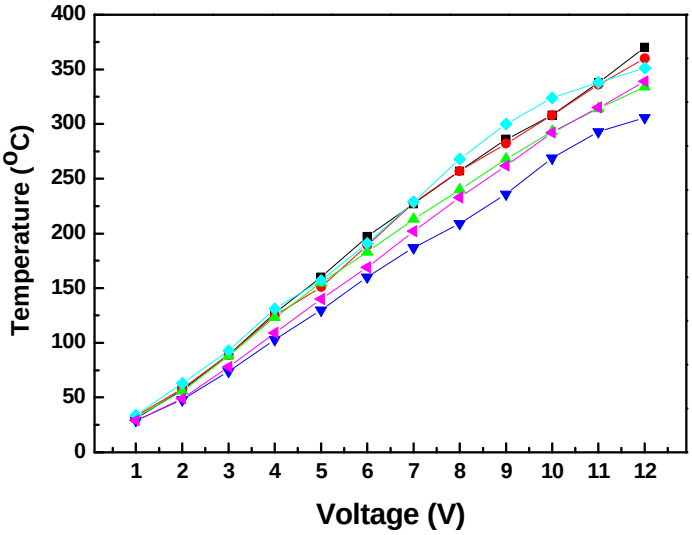


Fig. 20. Heating temperature for NiCr micro-heater as a function of the increase of voltage.;NiCr micro-heater was annealed at 500℃ for 6hr in H_2 after annealed in air

제 4 절. 결 론

SEM 분석결과 공기 중에서 열처리한 시편들은 작은 입자들의 균일한 분포를 나타내었고, 수소 분위기로 열처리한 시편들은 커다란 결정성장을 나타내었다. 공기 중에서 열처리 후 다시 수소 분위기로 열처리한 시편은 커다란 결정성장 없이 작은 입자들이 균일하게 분포된 미세구조를 나타내었다. AFM 분석 결과 공기 중에서 열처리 후 다시 수소 분위기에서 열처리한 시편은 공기 중에서 열처리한 시편과 비슷한 작은 입자들이 균일하게 분포된 미세구조를 나타내었고, 수소분위기로 열처리한 시편에서 나타난 60~200nm 크기의 결정입자성장을 20nm 크기로 억제하였다. XPS 분석 결과 공기 중에서 열처리한 시편들은 표면에 산화물들(NiO, Cr_2O_3)이 형성되고 수소 분위기에서는 Ni계 산화물들은 Ni-metal로 환원되었고, 수산화물(OH)이 존재하였다. 특이하게 수소 분위기에서 열처리하더라도 Cr_2O_3가 존재하였다. 공기 중에서 열처리 후 다시 수소 분위기로 열처리한 시편은 수소 분위기로 열처리한 시편과 거의 유사한 스펙트럼을 나타내었다. AES 분석결과 열처리 후 Ni은 표면쪽으로 이동하고 Cr은 막의 내부로 이동하였으며, NiCr 박막과 Al_2O_3 절연막 사이의 계면에서는 상호확산이 일어났다. 저항특성은 공기 중에서 열처리한 시편은 표면의 산화물형성에 기인하여 M-Ω의 저항을 나타내었고 수소분위기로 열처리한 시편은 커다란 결정성장으로 입자간 연결도가 낮아져서 K-Ω의 저항을 나타내었다. 공기 중에서 열처리 후 다시 수소 분위기로 열처리한 시편이 가장 낮은 저항(Ω)을 나타내었다. 발열 특성은 순차적 이중열처리 방법으로 공기 중에서 500 ℃로 열처리 후 다시 수소분위기에서 500 ℃로 열처리한 NiCr 미세발열체에 5V와 12V를 인가하였을 때 각각 160 ℃와 370 ℃로 발열 특성을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. 정타관. 『전기응용』, 서울:청문각, 1997, pp. 127～140.
2. 김종겸・김형곤・이철직・이오걸・홍재일. 『최신판 전기응용』, 서울:웅보출판사, 2000, pp. 126～128.
3. 정귀상. 노상수. 최영규. 김진한, “알루미늄산화막을 매개층으로 이용한 백금 미세발열체의 특성”, 센서학회지, *6*:400-406, 1997.
4. T. Pisarkiewicz, A. Sutor, P. Potempa, W. Maziarz, H. Thust, T. Thelemann, "Microsensor based on low temperature cofired ceramics and gas-sensitive thin film", Thin Solid Films, *436*:84-89, 2003.
5. Yasushi Yamada, Masami Ogita, "Transient response of resistive-type NO_2 sensor on temperature change", Sensors and Actuators B, *93*:546-551, 2003.
6. W. Hellmich, G. Muller, Ch. Bosch-v, Braunmuhl, T. Doll, I. Eisele, "Field-effect-induced gas sensitivity changes in metal oxides", Sensors and Actuators B, *43*:132-139, 1997.
7. H. Esch, G. Huyberechts, R. Mertens, G. Maes, J. Manca, W. De Ceuninck, "The stability of Pt heater and temperature sensing elements for silicon integrated tin oxide gas sensors", Sensors and Actuators B, *65*:190-192, 2000.
8. 윤기현・윤상옥・이형직. 『전자재료 세라믹스』, 서울:반도출판사, 1993, pp. 90～111.
9. 천홍지・노동택・장민수, 『전자세라믹스』, 서울:한국경제신문사, 1994, pp.56～74.
10. 김호기, 『전자세라믹재료』, 서울:반도출판사, 1994, pp. 119～128.
11. 이병효, 『기초전기전자』, 서울:동일출판사, 1997, pp. 163～164.
12. U. Dibbern, "A substrate for thin-film gas sensors in microelectronic technology", Sensors and Actuators B, *2*:63-70, 1990.
13. E. Yoon, "An integrated mass flow sensor with on-chip CMOS interface ciruitry", IEEE Transactions on Electron Devices, *39*:1376, 1992 .

14. J. W. Gardner, A. Pike, N. F. De Rooij, M. Koudelka-Hep, P. A. Clerc, A. Hierlemann, and W. Gopel, "Integrated array sensor for detection organic solvents", Sensors and Actuators B, *26*:135-139, 1995.
15. V. V. Luchinin, "Microtechonlogy and equipment for manugactruing SiC-based sensors of physical values for extreme poeration condition", Proceeding of 7th Conference on Sensors Technology, 30, 1996
16. M. A. Gajda and H. Ahmed, "Applications of thermal silicon sensors on membranes", Sensors and Actuators A, *49*:1-9, 1995.
17. W. Y. Chung, C. H. Shim, D. D. Lee, S. D. Choi, "Thin oxide microsensor of LPG monitoring", Sensors and Actuators B, *20*:139-143, 1994.
18. A. Banovec, A. Zalar.. "Investigation of sliding contact resistance of Ni-Cr/Au and Ni-Cr/Au-SiO_2 thin resistive films", Thin Solid Films, *164*:129-133, 1988.
19. A. Peled, J. Farhadyan, Y. Zloof, V. Baranauskas, "The midrange and high temperature dependence of vacuum deposited NiCr thin film resistors", Vacuum, *45*:5-10, 1994.
20. N. G. Dhere and D. G. Vaoide, "Composition and temperature coefficient of resistance of Ni-Cr thin films", Thin Solid Films, *59*:33-41, 1979.
21. M. I. Birjega, C. A. Constantin, I. TH. Florescu, C. Sarbu, "Crystallization of amorphous sputtered 55%Cr-45%Ni thin films", Thin solid Films, *92*:315-322, 1982.
22. S. Hofmann and A. Zalar, "Correlation between electrical properties and AES concentration-depth profiles of NiCr thin films", Thin Solid Films, *39*:219-225, 1976.
23. 강일구・김순광. “80Ni-20Cr 전기저항 발열합금의 수명에 미치는 첨가원소의 영향”, 『금속학회지』 *9*:104-109, 1972.
24. M. Sarro, "Sensor technology strategy in silicon", Sensors and Actuators A, *31*:138-143, 1992.

25. M. A. Gajda, H. Ahmed, "Applications of thermal silicon sensors on membranes", Sensors and Actuators A, *49*:1-9, 1995.
26. 이붕주・차성익・김철수・한정인・김종택・이덕출, "Ni-Cr-Al-Cu계 박막저항의 전기적 특성", 『전기전자재료학회지』 *14*:328-335, 2001.
27. R. M. German, Sintering Theory and Practice: John Wiley & Sons, Inc., 1996, p. 73.
28. R. M. German, Sintering Theory and Practice: John Wiley & Sons, Inc., 1996, p. 198.
29. 김남훈・권광호・김창일・장의구. "자장 강화 반응성 이온 식각 장비를 이용한 몰리브덴 박막의 식각 특성 연구", 『전기전자재료학회논문지』 *13*:6-12, 2000.
30. 권 용・박용주・최승평・정 진・최광표・류현욱・박진성. "Thermal evaporation법으로 제조한 NiCr 박막의 증착 특성", 『한국세라믹학회지』, *41*:450-455, 2004.
31. 김병희. 『성문 이화학사전』, 서울:한국사전연구사. 1995, p.573.
32. W. S. Epling, C. K. Mount, and G. B. Hoflund, "Study of a polycrystalline Ni/Cr alloy Ⅴ. hydrogen-atom exposure", Thin Solid Films, *304*:273-277, 1997.
33. J. H. Ryu, N. H. Kim, H. S. Kim, G. Y. Yeom, E. G. Chang, C. I. Kim, "Roles of N_2 Gas in Etching of Platinum by Inductively Coupled $Ar/Cl_2/N_2$ Plasmas", Journal of Vacuum Science & Technology A, 18:1377-1380, 2000.
34. 김병희. 『성문 이화학사전』, 서울:한국사전연구사. 1995, p.643.