

열형센서용 니켈 산화막의 형성 및 특성분석

Formation of Ni Oxide Thin Film and Analysis of Its Characteristics for Thermal Sensors

이응안^{1,a}, 서정환¹, 노상수¹
(Eung-Ahn Lee^{1,a}, Jeong-Hwan Seo¹, and Sang-Soo Noh¹)

Abstract

Ni oxide thin films were formed through annealing treatment in the atmosphere after Ni thin films deposited by a r.f. magnetron sputtering method and then electric and material properties were analyzed for application to thermal sensors. Resistivity of Ni thin films decreased after annealing treatment at 300 °C and 400 °C for five hours due to crystallization of Ni thin films but the value increased over 450 °C because of Ni thin film's oxidation. Resistivity values of Ni thin films were in the range of 10.5 μΩcm/°C to 2.84×10⁴ μΩcm/°C according to the degree of Ni oxidation. Also temperature coefficient of resistance(TCR) values of Ni oxide thin films depended on the degree of Ni oxidation such as 2,188 ppm/°C to 5,630 ppm/°C in the temperature range of 0 °C~150 °C. The results demonstrate that Ni oxide thin films of annealing treatment at 400 °C for 5hours could be more advantageous than pure Ni thin films and Pt thin films from a point of output properties and TCR, applied to thermal sensors.

Key Words : Ni oxide, Ni thin film, R.F. magnetron sputtering, TCR, Thermal sensor

1. 서 론

온도와 유량은 저가 및 신뢰성이 요구되는 자동차나 항공시장뿐만 아니라 환경감시 및 기상예측 시스템을 비롯한 각종 제어 시스템에 이용되는 가장 중요한 물리적인 요소들이다[1-3]. 따라서 특성이 우수하고 신뢰성이 뛰어난 센서 개발을 위해 많은 연구들이 꾸준히 이루어져오고 있다[4,5]. 일반적으로 시스템 적용 시 온도센서는 보다 정확한 데이터를 얻기 위해 유량센서와 같이 사용된다. 일부 유량센서는 기계적인 메카니즘을 기본으로 하고 있으나 대부분의 센서는 열적 메카니즘을 기본

으로 하며 다년간 활발히 연구되고 있고 그 성과 또한 우수하다[5,6]. 또한 센서의 특성을 향상시키기 위해 다양한 구조에 관한 연구가 시도되고 있으며[1,5,6] 최근, Si을 이용한 Micro Electro Mechanical Systems (MEMS) 기술은 이러한 목적을 달성하기 위한 핵심기술로 각광을 받고 있다. 오래전부터 poly Si을 이용한 연구가 활발히 진행되어오고 있으나 광범위한 온도구간에 사용되는 자동차와 같은 분야에 응용 시, 비선형적인 출력 특성과 고온 특성 저하로 사용에 한계성을 드러냈다. 그러나 정교하게 가공된 백금과 같은 금속 와이어를 센서 감지부로 이용함으로써 이러한 결점들을 보완할 수 있게되었으며 또한, 이러한 wire를 박막 기술로 대체하고 Si MEMS 기술로 제작된 유전체 멤브레인 구조 등을 이용함으로써 빠른 응답특성, 저전력소비 및 소형화를 실현할 수 있게 되었다[1]. 이러한 열적 메카니즘을 이용하는 유량 센서의 경우, 센서의 동작특성을 결정짓는 센서물

1. 대양전기공업(주) 연구소 센서시스템팀
(부산시 사하구 신평동 503)
a : Corresponding Author : oversky74@nate.com
접수일자 : 2004. 12. 24
1차 심사 : 2005. 1. 5
심사완료 : 2005. 1. 13

질의 주요 전기적 성분으로는 높은 저항온도계수 (TCR : temperature coefficient of resistance)값, 고저항을 그리고 온도변화에 따른 출력의 선형성을 들 수 있다. 일반적으로 온도센서에 사용되어오고 있는 백금은 니켈에 비해서 넓은 온도범위에서 선형적인 TCR값 변화특성을 나타내는 반면에 온도에 다른 저항변화치가 상대적으로 적으며 상당히 고가인 단점을 가지고 있다. 온도센서 및 열형 유량센서에 적용하기 위한 센서물질의 특성으로 높은 TCR값을 갖는 니켈(6,810 ppm/°C)이 구리(4,300 ppm/°C)와 백금(3,900 ppm/°C)에 비해 보다 월등한 장점을 갖고 있다[1,6]. 그러나 순수한 니켈의 비저항은 20 °C에서 6.84 μΩcm으로 백금은 10.6 μΩcm에 비해 낮은 값을 가진다. 니켈은 산화가 쉽게 일어나기 때문에 산화반응을 이용하여 비저항을 증가시킬 수 있는 반면 백금의 경우 비산화성 금속이기 때문에 산화반응을 통한 비저항을 증가시키는 것이 상당히 어렵다. 이러한 특성을 볼 때, 200 °C보다 낮은 온도범위에서 박막을 이용한 온도센서 및 열형 유량센서 제작 시, 니켈산화막을 이용할 경우 백금박막이나 순수한 니켈박막 보다 여러 가지 우수한 특성을 갖는 센서를 실현할 수 있을 것이다[7-9].

본 연구에서는 r.f. magnetron sputtering 기술을 이용하여 니켈 박막 형성하였으며, 얻어진 박막을 대기중에서 다양한 열처리조건에서 니켈산화막을 형성시켰다. 그리고 레이저 가공기술을 이용하여 니켈산화막 저항체를 형성시켜[8] 열형센서 응용을 위한 전기적 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

니켈박막은 원형(직경 4인치, 두께 1/4인치)형의 니켈 타겟을 장착할 수 있는 r.f. magnetron sputtering 장비로 박막을 형성하였으며, 기판은 순도 96 %, 두께 0.625 mm 그리고 조도가 0.1 μm인 알루미늄을 사용하였다. 공정에서 5×10⁻⁷ torr이하의 초기진공 상태를 만든 후 고순도(99.999 %)의 Ar 가스를 MFC로 제어하여 증착압력을 5 mtorr로 제어하였으며 니켈 타겟에 입력된 전력밀도는 7 W/cm²으로 유지하였다. 표 1에 니켈 박막의 증착 조건을 나타내고 있다.

니켈산화막 형성을 위해 증착된 니켈박막을 300~600 °C 온도구간에서 5시간동안 대기중에서 열처리 하였으며, 박막의 두께와 비저항은 a-step

표 1. R.F. 스퍼터링 조건.

Table 1. R.F. Sputtering condition.

구 분	내 용
Target	pure Ni (99.999 %) 4 inch
Power density	7 W/cm ²
Base pressure	5×10 ⁻⁷ torr
Working pressure	5 mtorr
Substrate	Al ₂ O ₃ (96 %), 0.625 mm(t)

과 면저항측정기로 측정하여 그 값을 산출하였다. 니켈박막의 열처리에 따른 결정성은 X-Ray Diffraction(XRD) 장비를 이용하였으며, 산화정도는 Energy Dispersive x-ray Spectrometer(EDX)을 통해 분석하였다. 다양한 열처리 조건에서 형성한 니켈산화막의 TCR값을 0~150 °C 온도구간에서 분석하였다. 가장 안정적이고 열형센서 응용시 여러 장점을 갖는 조건하에서 형성한 니켈산화막을 이용하고 레이저 정밀가공기술을 적용하여 0 °C에서 1 kΩ 저항치를 갖는 저항체를 제작하였다. 제작된 니켈산화막 저항체에 대한 신뢰성 특성은 150 °C에서 장시간 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

저항체를 이용하는 열형센서의 기본원리는 센서 주변의 온도변화에 따른 저항값의 변화를 이용하게 된다. 따라서 센서재료의 온도에 따른 저항변화율, 선형적 출력 특성 및 비저항 특성이 센서 성능을 좌우하는 핵심 요소가 된다.

그림 1은 대기중 열처리온도에 따른 니켈 박막의 비저항 변화를 나타내었다. 그림에서 보면 열처리온도 350 °C까지는 박막의 비저항은 감소하는 반면에 500 °C에서 5시간 열처리한 박막의 비저항은 2.84×10⁴ μΩcm으로 급격히 증가하였다. 열처리온도 350 °C까지는 증착된 니켈의 박막결정성이 향상되고 박막상태의 각종 결함들이 감소함에 따라 니켈박막의 비저항이 감소하는 특성으로 보였으나 열처리온도 400 °C이상에서는 니켈박막의 산화가 일어남에 따라 비저항이 증가하고 있음을 알 수 있다. 특히, 이러한 니켈박막의 산화는 열처리온도 450 °C에서 뚜렷하게 나타남을 알 수 있는데, 400 °C에서 니켈박막의 비저항 74.3 μΩcm값이 열처리온도 450 °C에서 6.0×10² μΩcm으로 급격히 증가하였음을 알 수 있다. 또한, 500 °C에서는 2.84 ×

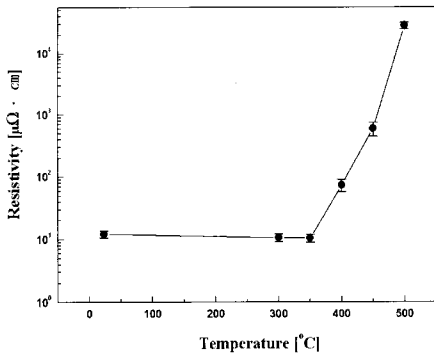


그림 1. 니켈 박막의 온도에 따른 비저항 변화.
Fig. 1. Resistivity variations of Ni thin film with increasing annealing temperature.

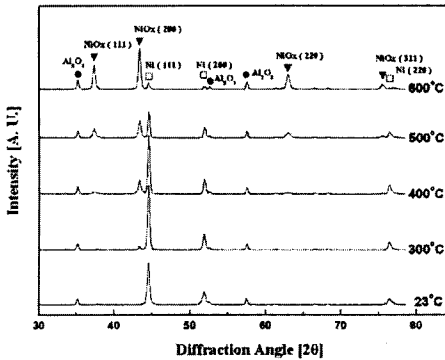


그림 2. 니켈 박막의 열처리 온도에 따른 X 선 회절 패턴 변화.
Fig. 2. X-ray diffraction pattern of Ni thin films about different annealing temperatures.

$10^1 \mu\Omega \text{cm}$ 으로 비저항이 증가하여 센서재료에서 사용하기에 너무 높은 비저항값을 나타내었다. 이러한 저항변화를 XRD 및 EDS를 통해 결정성향과 산소의 함량을 분석하였다.

그림 2는 니켈박막의 열처리 온도에 따른 X 선 회절 패턴변화를 나타내고 있다. 열처리 온도 400 °C까지는 니켈(111)의 결정성이 향상되는 것을 관찰할 수 있었으나 열처리 온도 500 °C 이상에서는 니켈의 결정성은 감소하고 한편 니켈산화막의 결정성이 두드러지게 나타남을 확인할 수 있다. 열처리 온도 600 °C에서는 니켈박막이 대부분 산화되어 니켈산화막의 피크치가 니켈박막의 피크치보다 월등히 큼을 확인할 수 있다.

그림 3에는 EDS분석을 통해 300~500 °C까지

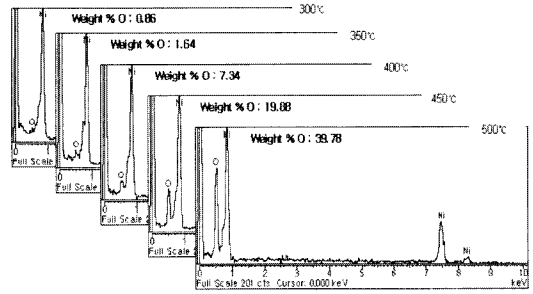


그림 3. 열처리 온도에 따른 니켈 산화막에서 산소 정량분석 및 스펙트럼 변화.
Fig. 3. Variation of spectrums and weight% O in Ni thin films with increasing annealing temperature.

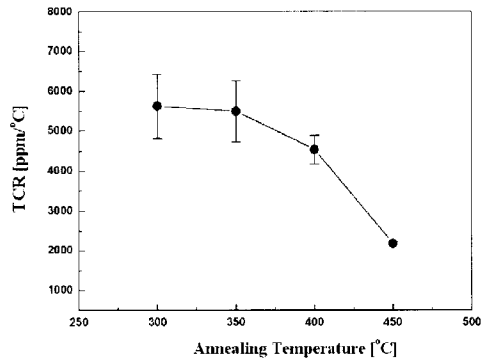


그림 4. 열처리 온도에 따른 니켈박막의 TCR 변화.
Fig. 4. TCR variations of Ni thin films according to annealing temperature.

열처리한 니켈박막내의 산소 정량분석을 나타내었다. 니켈박막의 정량분석결과 300 °C에서 약 0.86 wt%의 산소가 나타났으며, 온도 증가함에 따라 니켈박막의 산화도가 증가하여 산소함량이 500 °C에서 39.78 wt%로 분석되었다.

그림 2와 그림 3을 통해 그림 1의 열처리 온도에 따른 비저항값의 변화가 설명될 수 있을 것이다. 즉, 열처리 온도 350 °C 이하에서 니켈박막의 비저항 감소는 열처리 온도 증가에 따른 니켈박막의 전기적 특성 개선으로 그리고 열처리 온도 400 °C 이상에서 비저항값의 증가는 니켈박막의 산화로 니켈산화막형성으로 설명될 수 있을 것이다.

그림 4는 열처리 온도에 따른 니켈박막의 TCR 변화

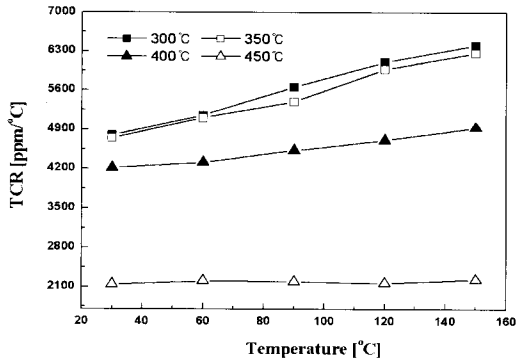


그림 5. 온도증가에 따른 열처리한 니켈박막의 TCR 변화.

Fig. 5. TCR variations of annealed Ni thin films according to temperature increasing.

를 나타내고 있다. 열처리온도가 증가할수록 TCR값이 감소되고 있음을 알 수 있다. 300 °C에서 5시간 열처리한 니켈박막은 평균 5,630 ppm/°C 값을 나타내는 반면 450 °C에서 5시간 열처리한 니켈박막의 TCR값의 평균은 2,188 ppm/°C로 그 값이 현저하게 감소됨을 볼 수 있다. 열처리온도가 증가함에 따라 즉, 니켈박막의 산화도가 증가함에 따라 TCR값은 감소하는 반면 저항변화는 보다 선형적인 특성을 나타냄을 그림 4와 5를 통해 볼 수 있다. 각 열처리조건에서 형성한 니켈박막은 전체적으로 양의 TCR값을 나타냈으며 각 열처리조건마다 TCR값의 변화가 그림 5에서와 같이 현저한 차이를 나타냈다. 300 °C에서 5시간 열처리한 니켈박막의 TCR값 변화 그래프를 보면, 0~30 °C의 온도변화구간에서는 4,800 ppm/°C 값을 나타내었고 그 값은 온도가 증가함에 따라 계속 증가하여 120~150 °C 온도구간에서는 6,417 ppm/°C 값을 나타내어 다른 열처리 조건에 비해 우수한 TCR값을 나타내었다. 그러나 선형성 특성은 상당히 저조하였다. 반면 450 °C에서 5시간 열처리한 니켈박막의 TCR값 변화는 0~150 °C 측정구간 전체적으로 최고값과 최저값이 각각 2,230 ppm/°C와 2,147 ppm/°C로 변화폭이 다른 열처리 조건에 비해 상당히 우수하였다. 이상과 같은 실험결과를 종합하여 볼 때, 온도에 따른 저항변화율의 크기와 선형성을 고려한다면 400 °C에서 5시간 열처리한 니켈박막의 특성이 상대적으로 우수하여 열형센서의 응용에 적합한 것을 알 수 있었다.

이상의 실험결과에서 가장 우수한 전기적 특성

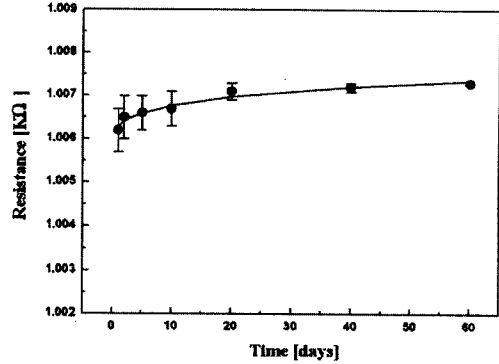


그림 6. 150 °C에서 60일간의 안정성 테스트에서의 저항변화.

Fig. 6. Long term stability test at 150 °C for 60 days.

을 갖는 열처리조건(400 °C, 5시간)에서 형성한 니켈산화막과 레이저 정밀가공기술을 이용하여 0 °C에서 1 KΩ을 갖는 니켈산화막 저항체를 제작하였다. 150 °C에서 제작된 저항체의 장시간 안전성을 분석하여 그림 6에 나타내었다. 초기 몇일간은 제작된 니켈산화막 저항체의 저항치가 다소 증가됨을 볼 수 있다. 비록 150 °C가 니켈박막이 산화하기에는 충분하지 못한 온도이지만 장시간 노출시에는 부분적인 산화로 인해 저항체의 저항값이 증가한 것으로 사료된다. 특히, 레이저 정밀가공시, 가공되어지는 니켈박막의 부분에서 이러한 현상이 더욱 두드러질 것으로 판단된다. 150 °C에서 20일이 지난 시간동안에는 니켈산화막 저항체의 저항특성이 거의 변화가 없음을 그림 6에서 볼 수 있다.

4. 결론

열형센서 응용을 위한 니켈 박막은 r.f. magnetron sputtering 장비로 증착하였다. 니켈산화막 형성을 하기위해 증착된 니켈박막을 열처리 온도 300~600 °C에서 5시간의 열처리 하였으며, 각각 열처리한 니켈박막의 재료적, 전기적 특성을 분석하였다. 400 °C에서 5시간 열처리한 니켈박막의 전기적 특성이 다른 열처리조건에 비해 월등한 특성의 결과를 얻을 수 있었다. 열처리조건 400 °C, 5시간에서 형성한 니켈산화막의 산소함량은 7.34 wt%였으며, 비저항과 TCR값은 각각 74.30 μΩcm와 4,542 ppm/°C로 나타났다. 이러한 조건에서

형성한 니켈산화막을 이용하여 제작된 저항체의 신뢰성 특성분석 결과, 150 °C에서 장시간 변함없이 안정한 특성을 얻을 수 있었다. 이와같은 결과를 종합하여 볼때, 200 °C이하의 열적센서 응용분야에서는 니켈산화막을 이용함으로써 순수 니켈이나 백금을 이용할때보다 우수한 특성을 갖는 센서 제작이 가능함을 확인할 수 있었다. 향후, 열처리 온도 400~450 °C 구간을 보다 세부적으로 조사할 뿐만 아니라 열처리시간에 따른 보다 세부적인 연구를 통해 보다 우수한 니켈산화막 형성이 가능할 것으로 예상된다.

참고 문헌

- [1] J. E. Sundeen and R. C. Buchanan, "Electrical properties of nickel-zirconia cermet films for temperature and flow-sensor application", *Sens. and Actuators, A*, (63), p. 33, 1997.
- [2] A. F. P. Van Putten and S. Middlehoek, "Integrated silicon anemometer", *Electronic Letters*, 10, p. 425, 1974.
- [3] K. Petersen and J. Brown, "High-precision, high-performance mass-flow sensor with integrated laminar flow micro-channels", *Proc. Trans.*, 85, p. 361, 1985.
- [4] P. Rudent and P. Navratil, "Design of a new sensor for mass flow controller using thin-film technology based on an analytical thermal model", *J. Vac. Sci. Technol., A*, (16), p. 3559, 1998.
- [5] S. K. Park, S. H. Kim, S. H. Kim, and Y. D. Kim, "A flow direction sensor fabricated using MEMS technology and its simple interface circuit", *Sens. And Actuators, B*, (91), p. 347, 2003.
- [6] Sundden, J. E. and Buchanan, R. C.: "Thermal sensor properties of cermet resistor films on silicon substrates", *Sens. and Actuators, A*, (90), p. 118, 2001.
- [7] J. M. Nel, F. D. Auret, L. Wu, M. J. Legodi, W. E. Meyer, and M. Hayes, "Fabrication and characterisation of NiO/ZnO structures", *Sens. And actuators, B*, (100), p. 270, 2004.
- [8] S. S. Noh, C. S. Lim, G. S. Chung, and K. H. Kim, "Fabrication of PRTs and analysis of characteristics", *IEE Elect. Letters*, 39, p. 1179, 2003.
- [9] J. Zhang, Y. Nagao, S. Kuwano, and Y. Ito, "Microstructure and temperature coefficient of resistance of platinum films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, 36, p. 834, 1997.