

고온용 압저항센서용 크롬산화박막의 특성

서정환[†] · 노상수 · 이응안 · 정귀상* · 김광호**

Characteristics of chromium oxide thin-films for high temperature piezoresistive sensors

Jeong Hwan Seo[†], Sang Soo Noh, Eung Ahn Lee, Gwi Sang Chung*, and Kwang Ho Kim**

Abstract

This paper present characteristics of chromium oxide thin-film as piezoresistive sensors, which were deposited on Si substrates by DC reactive magnetron sputtering in an argon-Oxide atmosphere for high temperature applications. The chemical composition, physical and electrical properties and thermal stability ranges of the CrO_x sensing elements have studied. CrO_x thin films with a linear gauge factor(GF ≈ 15), high electrical resistivity ($\rho = 340 \mu\Omega\text{cm}$) and TCR(-55 ppm/°C) have been obtained. These CrO_x thin films may allow high temperature pressure sensor miniaturization to be achieved.

Key Words : CrO_x thin film strain gauge, Piezoresistive sensors, Gauge factor

1. 서 론

최근 압력센서는 프로세스 또는 시스템에서 압력을 측정하는 소자로서 공업계측, 자동제어, 의료, 자동차 엔진제어, 환경제어, 전기용품 등 그 용도가 다양하고 가장 폭넓게 사용되는 핵심 센서중 하나이다. 압력 및 하중계측용 센서의 감지부로 사용되어지는 박막형 스트레인게이지는 안정성이 우수하며, 박막기술에 의한 열적 보상이 용이하여 고온에서도 사용 가능하다^{1,2}. 지금까지 금속이나 합금 박막형 스트레인게이지로 사용되는 물질은 낮은 계지율과 비저항값을 가지므로 센서의 감도가 작고 소형화가 어렵다³⁻⁷. 또한, 반도체식 스트레인 게이지의 경우, 높은 계지율과 비저항값을 가지나 고온에서는 사용할 수 없다. 현재 고온용 스트레인게이지로 실리콘카바이드나 폴리실리콘과 같은 다른 물질들이 연구되고 있으나 재현성과 선형성이 떨어

진다. 그러나, 금속에 비해 각종 세라믹(산화물, 질화물 등)들은 비교적 큰 전기 저항값 가지며 계지율이 크고 고온에서도 사용가능하기 때문에 압력센서를 위한 박막형 스트레인게이지 재료로써 유용하다^{9,11}. 특히, 금속이나 금속합금에 미량의 산소를 첨가하여 열적, 화학적 안정성을 갖는 금속화합물에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 이 경우는 온도특성이 우수한 박막을 제조가능하며 화학성분의 정확한 제어가 가능하기 때문에 재현성이 우수한 특성을 보인다고 한다^{8,9}.

따라서, 본 연구에서는 고온용 압저항 센서를 개발하기 위한 선행연구로서 CrO_x 박막형 스트레인게이지의 증착시의 산소분압 및 열처리 온도에 따른 물리적, 전기적, 그리고 기계적 특성을 분석, 평가하였다. 또한, 최적 조건에서 제작된 CrO_x 박막 스트레인 게이지의 계지율 및 출력의 직선성과 장기안정성 등을 분석, 평가하여 고온용 박막형 압력센서에 응용하고자 한다.

2. 실험

본 연구에서는 DC 반응성 마그네트론 스퍼터링법으로 3000 Å의 열산화막이 증착된 Si 기판위에 산소분압에 따른 CrO_x 박막을 증착한 다음, 진공분위기에서 열처리를 하였다. 표 1은 CrO_x 박막의 증착 및 열처리

대양전기공업(주) 기술연구소(Research Institute, Daeyang Electric Co., LTD.)

*동서대학교 전자기계 공학부(Dept. of Mechatronic Eng., Dongseo University)

**부산대학교 무기재료공학과(Dept. of Inorganic Materials Eng., Pusan University)

[†]Corresponding author: sensor27@kornet.net

(Received : December 21, 2004 Accepted : January 7, 2005)

표 1. CrO_x 박막의 증착 및 열처리 조건

Table 1. Deposition and annealing conditions of CrO_x thin films

Conditions of deposition	Parameters
Target	Cr 4" diameter, 99.99 %
DC power	150~300 W
Substrate	SiO ₂ /Si
T-S distance	6 cm
Working gas	Ar : 1×10^{-3} Torr O ₂ : $0 \sim 7 \times 10^{-4}$ Torr
substrate Temp.	Room temp. (23 °C)
Working pressure	5 mtorr
Annealing conditions	100~400 °C, 1 hr 2×10^{-6} Torr

조건을 각각 요약한 것이다.

CrO_x 박막의 증착 및 열처리 조건에 따른 전기적 특성을 측정하였으며, 물리적 특성은 주사전자현미경(SEM), X선 회절분석(XRD) 이용하여 CrO_x 박막의 미세표면구조 및 결정성을 각각 분석하였으며, 박막의 화학적 조성변화를 관찰하기 위하여 XPS로 분석·평가하였다. CrO_x 박막 스트레인지어의 형성은 사진식각공정을 이용하여 선폭 30 μm로 제작하였고, 레이저트리머(355 nm 자외선 laser)를 사용해서 1 kΩ로 저항을 셋팅하여 TCR(temperature coefficient resistance), long-term stability는 23~200 °C의 온도범위에서 측정하였다. 그리고, 압저항특성은 캔틸레버(cantilever)법을 이용하여 게이지율을 측정하였다.

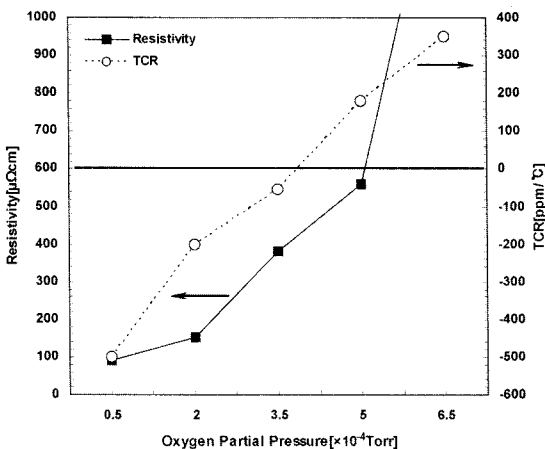


그림 1. CrO_x 박막의 산소분압에 따른 비저항 및 TCR 변화
Fig. 1. Variation of TCR and resistivity of CrO_x thin films deposited according to oxygen partial pressure.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 산소분압에 따른 CrO_x 박막의 비저항값 및 TCR값의 변화를 각각 나타낸 것이다. 증착된 시편은 모두 진공전기로서 350 °C, 1 hr 동안 열처리를 행하였다. 산소분압이 증가할수록 비저항값은 약 90~1500 μΩcm로 증가하였으며 그 이상에서는 완전히 산화막을 형성하여 절연특성을 보였다. 이 결과에서 보면 산소분압이 증가함으로써 모재표면이 산화되어 증착물의 저하와 입자크기가 감소함에 따라 비저항이 증가한 것으로 판단되며, 산소분압이 작은 때는 거의 산화하지 않고 금속상으로 스퍼터링 되던 크롬이 산소분압이 증가함에 따른 산화가 진행되어 저항율이 매우 높은 CrO_x 특성이 박막의 성질을 지배하기 때문이라고 사료된다^[11]. TCR의 경우는 산소분압이 증가함에 따라 negative TCR값에서 0에 가까운 값에 가까워졌으며 산소분압이 약 3.5×10^{-4} Torr인 곳을 기점으로 positive TCR값으로 전환하였다. 이것은 산소분압이 증가함으로써 스퍼터 된 금속입자의 평균자유행로를 감소함으로써 Cr 금속에서 CrO_x 산화물로 바뀌면서 온도특성이 변화된 것으로 보인다.

그림 2는 CrO_x 박막의 열처리 온도에 따른 비저항값과 TCR값의 변화를 나타낸 것이다. 산소분압은 그림 1에서 가장 영에 가까운 산소분압대(3.5×10^{-4} Torr)와 열처리 온도 0~450 °C(1 hr)범위에서 분석하였다.

열처리 온도가 증가할수록 비저항값은 약 483~299 μΩcm로 감소함을 볼 수 있다. 이것은 다수의 격자결함 존재하는 박막에 열처리 온도가 증가함에 따라

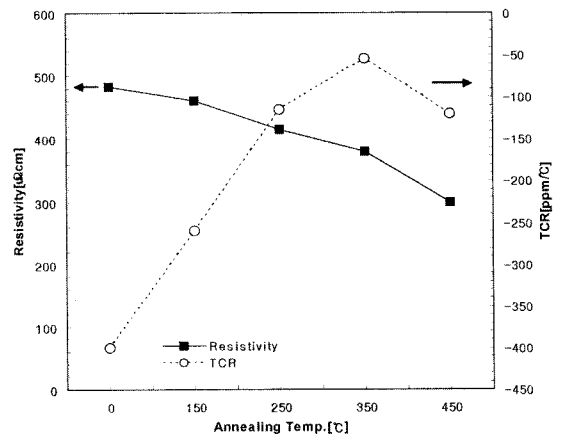


그림 2. CrO_x 박막의 열처리온도에 따른 비저항 및 TCR 변화

Fig. 2. Variation of TCR and resistivity of CrO_x thin films according to annealing temperature.

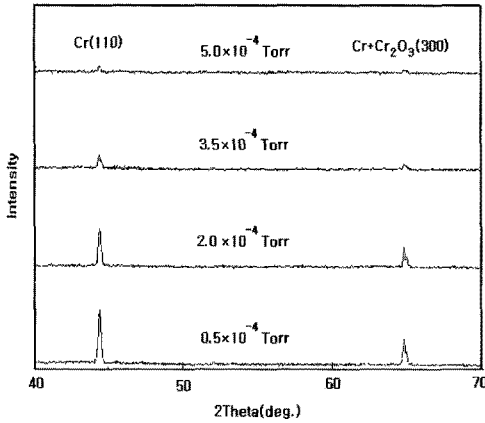


그림 3. CrO_x 박막의 산소분압에 따른 XRD 패턴
Fig. 3. XRD patterns of CrO_x thin films according to Oxygen partial pressure.

원자재배열 및 응력완화효과를 일으킴으로서 결정성이 향상됨으로 비저항이 감소한 것을 사료된다. TCR의 경우는 열처리 온도가 증가함에 따라 $-400 \sim -120$ ppm/ $^\circ\text{C}$ 로 변화는 것을 볼 수 있으며 열처리 온도 350°C 에서 가장 낮은 TCR값을 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 0에 가까운 값으로 향해 감을 볼 수 있으며 열처리 온도 450°C 이상에서는 TCR값이 다시 negative 값으로 증가함을 볼 수 있었다.

그림 3은 CrO_x 박막의 산소분압에 따른 X-ray 회절 패턴을 나타낸 것이다. 증착 된 CrO_x 박막의 비저항과 구조적 특성의 상관성을 이해하기 위해서 XRD분석을 하였다. X-선 회절 분석결과에 따르면, 산소분압에 관계없이 Cr(110) 피크와 Cr+ Cr_2O_3 (300) peak가 관찰되었고, 산소분압이 증가함에 따라 Cr peak 강도의 감소와 비정질의 산화물과 결정성이 낮은 산화물로 결정화되어가는 것을 알 수 있다. 즉, 산소와의 반응성을 향상시키면서 산화물의 생성을 높이기 때문에 Cr peak의 감소를 야기 시킨 것이라 사료된다. 5.5×10^{-4} Torr 이상의 높은 산소분압에서 증착된 CrO_x 박막의 XRD 패턴에서는 넓은 비정질에 가까운 결과가 나타났다. 이러한 현상들은 특정산소분압 이상에서는 산소와의 반응이 증가되어 oxide 생성이 활발해짐에 따라 크롬입자들의 성장을 제한하는 효과를 가져 온 것으로 보인다.

그림 4는 CrO_x 박막의 산소분압에 따른 미세표면사진을 나타낸 것이다. 산소분압이 증가할수록 처음에 가늘게 분포되어 있는 결정립들이 조밀한 결정립을 형성함을 볼 수 있으며 3.5×10^{-4} Torr에서 조밀하고 미세한 입자분포를 얻을 수 있었다. 3.5×10^{-4} Torr 산소분압 이하에서는 입자크기에 관계없이 불균일한 가느다란

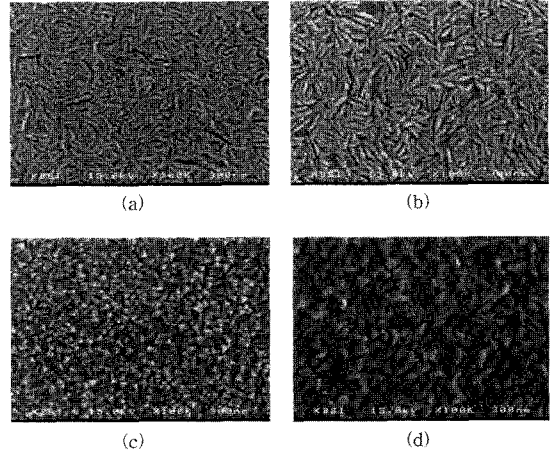
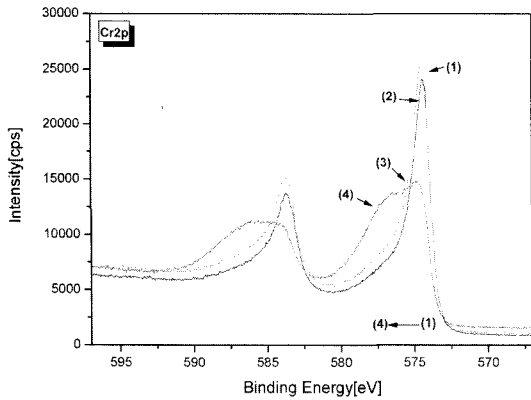


그림 4. 산소분압에 따른 CrO_x 박막의 SEM 사진; (a) 0.5, (b) 2, (c) 3.5, (d) 5×10^{-4} Torr (열처리온도 350°C , 1hr)
Fig. 4. SEM images of CrO_x thin films according to oxygen partial pressure; (a) 0.5, (b) 2, (c) 3.5, and (d) 5×10^{-4} Torr (annealing temperature 350°C , 1 hr).

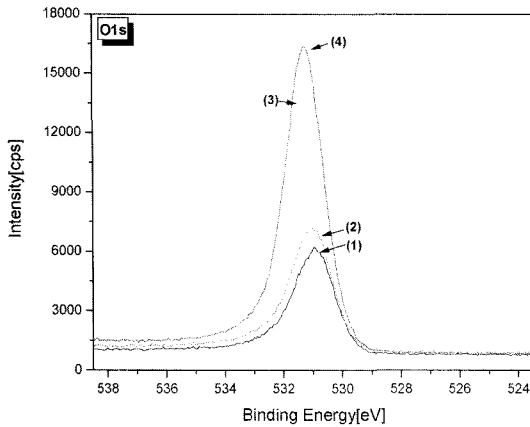
입자를 형성하고 있으며, 그 이상에서는 입자 크기가 감소하면서 조밀하고 뚜렷한 결정립이 이루어지는 것을 알 수 있다. 이러한 산화물박막의 미세구조를 가지는 박막은 금속입자크기가 그 전기적 특성에 큰 영향을 미치므로, 3.5×10^{-4} Torr에서 상당히 높은 비저항값과 0에 가까운 TCR값을 가지게 된다^[10].

그림 5는 증착 된 시험편표면의 화학적 조성을 분석한 XPS Cr2p spectra와 O1s spectra결과에 의하면, 산소분압이 증가함에 따라 (a)에서처럼 Cr2p_{3/2} peak는 점차 Cr₂O₃의 Cr2p_{3/2}의 결합에너지인 577 eV쪽으로 이동하고 있고, (b)에서의 O1s peak도 Cr₂O₃의 O1s의 결합에너지인 530.2 eV로 이동하고 있음을 알 수 있다. 크롬과 산소의 성분비율(O/Cr)은 0.15~3.1로 변화하였으며, 상기와 같은 결과들에서 박막 내의 조성이 비정질의 산화물과 아주 미세한 금속 크롬이 혼재하고 있는 산화물바탕의 박막이라고 판단된다.

그림 6은 열처리 온도에 따른 CrO_x 박막의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 $0 \sim 450^\circ\text{C}$ 로 증가할수록 균일한 결정립이 안정적으로 형성됨을 볼 수 있으며 grain 사이의 경계가 뚜렷해 짐을 볼 수 있다. 그리고, 열처리 온도 350°C 에서 가장 안정된 결정립이 형성된 것을 확인 할 수 있었으며 450°C 이상에서는 결정립이 뭉쳐져 감을 볼 수 있다. 열처리에 의해 박막의 전기적으로 불안한 상태나 구조적으로 갈라진 틈 사이가 밀착 됨에 의해 CrO_x 박막의 비저항값 및 TCR값이 안정된 값을 얻었으며, 이러한 산화물박막의 미세



(a)



(b)

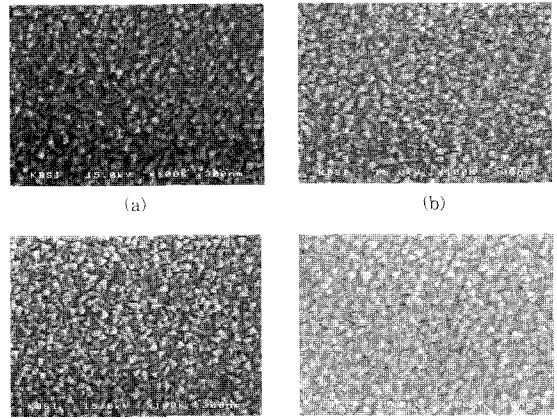
그림 5. CrO_x 박막의 산소분압에 따른 (a) Cr2p, (b) O1s XPS spectra; (1) 0.5, (2) 2, (3) 3.5, (4) 5 × 10⁻⁴ Torr (열처리 온도 350 °C, 1 hr)

Fig. 5. XPS spectra of (a) Cr2p, (b) O1s according to oxygen partial pressure of CrO_x thin film; (1) 0.5, (2) 2, (3) 3.5, and (4) 5 × 10⁻⁴ Torr (annealing temperature 350 °C, 1 hr).

구조를 가지는 박막은 금속입자크기가 그 전기적 특성에 큰 영향을 미치며, 산화물의 면간 경계에 존재하는 금속함유물간의 전기적 터널링에 의한 진도 메커니즘에 의하여 그 전기적 특성은 상당히 높은 비저항값과 0에 가까운 TCR값을 가지게 된 것으로 판단된다^[10].

그림 7은 CrO_x 박막형 스트레인게이지의 산소분압에 따른 게이지율을 나타낸 것이다.

산소분압이 증가함에 따라 게이지율이 약 7~16까지 증가함을 볼 수 있으며 산소분압 5.0 × 10⁻⁴ Torr에서 가장 높은 특성을 나타내었으며 그 이상의 분압에서는 약간 감소함을 알 수 있다.



(a)

(b)

(c)

(d)

그림 6. 열처리 온도; a) 150 °C, b) 250 °C, c) 350 °C, d) 450 °C 따른 CrO_x 박막의 SEM 사진

Fig. 6. SEM images of CrO_x thin films according to annealing temperature; a) 150 °C, b) 250 °C, c) 350 °C, and d) 450 °C (oxygen partial pressure 3.5 × 10⁻⁴ Torr).

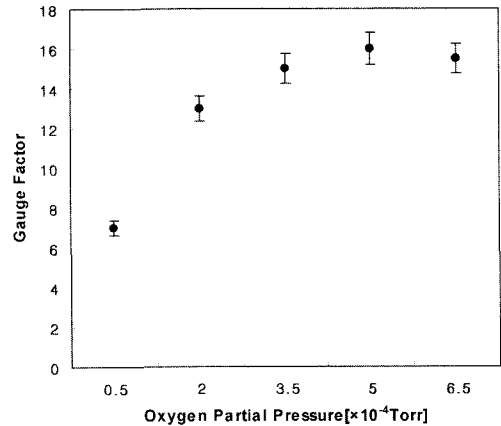


그림 7. CrO_x 박막형 스트레인게이지의 산소분압에 따른 GF 변화.

Fig. 7. Variation of gauge factor of CrO_x thin films strain gauge according to oxygen partial pressure.

그림 8은 최적조건에서 제작 된 CrO_x 박막형 스트레인게이지의 스트레인에 따른 저항변화율을 나타낸 것이다. 인가응력이 증가할 경우와 감소할 경우의 0.5% FS이하의 비선형성을 나타내었다. 그림 9는 최적조건에서의 온도 200 °C에서 시간에 따른 long-term stability를 나타낸 것이다. 1 KΩ로 제작 된 CrO_x 박막형 스트레인게이지의 저항값은 200°C에서 시간당 약 1000.8~1001.3 Ω를 유지하였다. 그러므로, dR/dt는 약

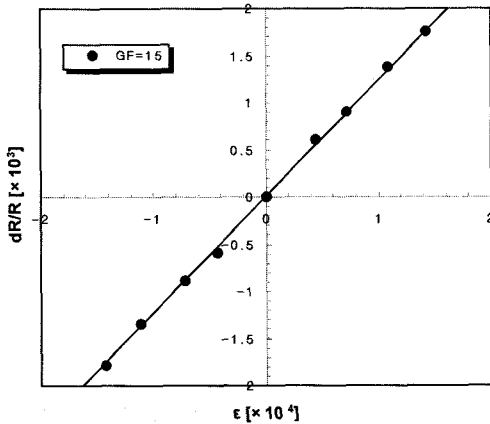


그림 8. CrO_x 박막형 스트레인게이지의 응력에 따른 저항 변화율(산소분압 3.5 × 10⁻⁴ Torr, 열처리온도 350 °C, 1 hr).

Fig. 8. Resistance change ratio of CrO_x thin film strain gauges according to longitudinal strain (Oxygen partial pressure 3.5 × 10⁻⁴ Torr, annealing temperature 350 °C, 1 hr).

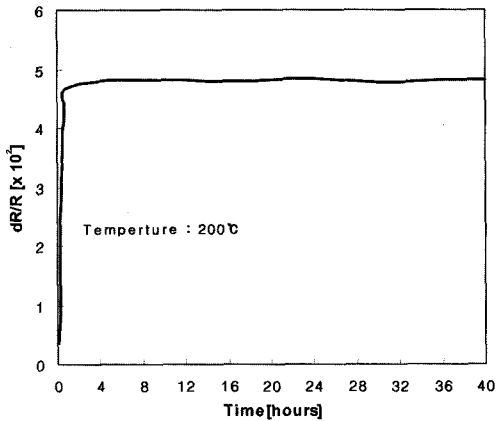


그림 9. CrO_x 박막형 스트레인게이지의 aging effect(산소분압 3.5 × 10⁻⁴ Torr, 열처리온도 350°C, 1 hr).

Fig. 9. Aging effect of CrO_x thin film strain gauge (Oxygen partial pressure 3.5 × 10⁻⁴ Torr, annealing temperature 350°C, 1 hr).

11 ppm/hr 미만으로 오랜 시간동안 거의 일정한 저항 변화율을 나타내었다.

4. 결 론

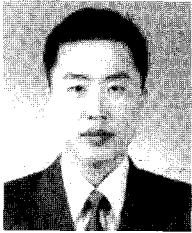
본 연구에서는 고온용 압저항센서를 개발하기 위한 선행연구로서 CrO_x 박막형 압저항의 증착 시의 산소분압 및 열처리 온도에 따른 물리적, 전기적, 그리고 기

계적 특성을 분석, 평가하였다. 또한, 최적 조건에서 제작된 CrO_x 박막형 스트레인게이지의 응력특성 및 장기적인 안정성을 분석, 평가하였다. 분석결과에서 CrO_x 박막은 두께 2500 Å, 산소분압 3.5 × 10⁻⁴ Torr, 열처리 조건 350 °C 1 hr에서 가장 이상적인 값을 얻었으며, 이 조건에서 CrO_x 박막형 스트레인게이지의 비저항은 340 μΩcm이며 TCR값은 -55 ppm/°C이하, 그리고 증방향계이지율은 15의 값을 얻었다. 따라서, CrO_x 박막형 압저항은 고온에서 사용가능한 압력 및 하중센서 등에 유용하게 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] I. Obieta and F. J. Gracia, "Sputtered silicon thin film for piezoresistive pressure microsensors", *Sensors and Actuators A*, vol. 41, pp. 521-688, 1994.
- [2] I. Ayerdi, E. Castano, A. Gracia, and F. J. Gracia, "Characterization of tantalum oxynitride thin films as high-temperature strain gauges", *Sensors and Actuator A*, vol. 46-47, pp. 218-221, 1995.
- [3] K. Rajanna, S. Mohan, M. M. Nayak, N. Gunasekaran, and A. E. Muthunayagam, "Pressure transducer with Au-Ni thin film strain gauges", *IEEE Trans. on Electron Devices*, vol. 40, pp. 521-524, 1993.
- [4] K. Rajanna and S. Mohan, "Thin film pressure transducer with manganese film as the strain gauge", *Sensors and Actuators A*, vol. 24, pp. 35-39, 1990.
- [5] W. Hongye, L. Kun, A. Zhichou, W. Xu, and H. Xun, "Ion-beam sputtered thin film strain gauge pressure transducers", *Sensor and Actuators A*, Vol. 35, pp. 265-268, 1993.
- [6] S. Sampath and K. V. Ramanaiyah, "Behaviour of Bi-Sb alloy thin film as strain gauges", *Thin Solid Films*, vol. 137, pp. 199-205, 1986.
- [7] H. Konishi, T. Suzuki, and M. Utsunomiya, "Constantan thin film strain gauge load cell", *Tech. Digest of the 9th sensor symposium*, pp. 149-152, 1990.
- [8] Y. Suzuki, H. Takenaka, T. Nasaka, and S. Ogawa, "CrO_x thin film pressure sensor prepared directly on the stainless steel diaphragm", *Technical Digest of The 12th Sensor Symposium A3-5*, pp. 151-154, 1994.
- [9] I. Ayerdi, E. Castano, A. Gracia, and F. J. Gracia, "Ceramic pressure sensor based on tantalum thin film", *Sensors and Actuator A*, vol. 41-42, pp. 435-438, 1994.

- [10] A. K. Butilenko, A. Ya,Vovk, and H. R. Khani, "Structural and electrical properties of cathodic sputtered thin chromium films", *Surface and Coating Technology*, vol. 107, pp. 197-199, 1998.
- [11] G. S. Chung, H. S. Woo, S. C. Kim, and D. S. Hong, "Fabrication and characteristics of tantalum nitride thin film strain gauges", *Korean Sensors Society*, 13, vol. 13, pp. 148-153, 2004.
- [12] Y. Tanaka, T. Ikeda, and M. Kelly, "Structure and properties of $(Ti_{1-x}Al_x)N$ films prepared by reactive sputtering", *Thin Soild Films*, vol. 240, pp. 238-241, 1991.

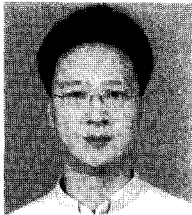


서 정 환 (Jeong-Hwan Seo)

- 1999년 동서대학교 전자공학과 졸업 (공학사)
- 2001년 부경대학교 전자공학과 졸업 (공학석사)
- 2001년 ~ 현재 부산대학교 무기재료공학과 박사과정중
- 2000년 ~ 현재 대양전기공업(주) 기술부 설연구소 근무
- 주관심분야 : 마이크로 센서, 반도체공정, MEMS 공정

노 상 수 (Sang-Soo Noh)

- 『센서학회지 제11권 제6호』 논문 02-11-6-06, p. 364 참조
- 현재 대양전기공업(주) 기술부설연구소 근무



이 응 안 (Eung-Ahn Lee)

- 2000년 경성대학교 재료공학과 졸업 (공학사)
- 2002년 부산대학교 무기재료공학과 졸업 (공학석사)
- 2000년 ~ 현재 대양전기공업(주) 기술부 설연구소 근무
- 주관심분야 : 마이크로 센서, 센서재료

정 귀 상 (Gwi-Sang Chung)

- 『센서학회지 제13권 제4호』 논문 04-13-4-06, p. 153 참조
- 현재 동서대학교 메카트로닉스공학과 교수

김 광 호 (Kwang-Ho Kim)

- 『센서학회지 제11권 제6호』 논문 02-11-6-06, p. 364 참조
- 현재 부산대학교 무기재료공학과 교수