

측온저항체 온도센서용 백금 박막의 형성에 관한 연구

논문
9-9-5

The Study on Formation of Platinum Thin Films for RTD Temperature Sensor

정 귀 상*, 노 상 수*
(Gwiy-Sang Chung, Sang-Soo Noh)

Abstract

Platinum thin films were deposited on Si-wafer by DC magnetron sputtering for RTD (resistance thermometer devices). We investigated the physical and electrical characteristics of these films under various conditions, the input power, working vacuum, temperature of substrate and also after annealing these films. The deposition rate was increased with increasing the input power but decreased with increasing Ar gas pressure. The resistivity and sheet resistivity were decreased with increasing the temperature of substrate and the annealing time at 1000 °C. At substrate temperature of 300 °C, input power of 7 w/cm², working vacuum of 5 mTorr and annealing conditions of 1000 °C and 240 min, we obtained 10.65 μΩ·cm, resistivity of Pt thin films and 3800~3900 ppm/°C, TCR(temperature coefficient of resistance). These values are close to the bulk value. These results indicate that the Pt thin films deposited by DC magnetron sputtering have potentiality for the development of Pt RTD temperature sensor.

Key Words(중요용어) : RTD(측온저항체), Pt Thin Films(백금 박막), Resistivity(비저항) Sheet Resistivity (면저항), TCR(저항온도계수)

1. 서 론

일상생활 뿐 만 아니라 모든 산업분야에 있어서 열의 역할이 매우 중요하기 때문에 온도를 정확히 계측하기 위한 노력은 오랫동안 지속되고 있다. 최근 자동화 및 메카트로닉스 산업분야에 고정밀, 고성능, 소형, 고감도 온도센서가 절실히 요구되고 있다. 현재 널리 사용되고 있는 온도센서는 측정원리에 따라 써미스터(Thermistor), 열전쌍(Thermocouple), 반도체형, 측온저항체(RTD : resistance thermometer device)등 여러 종류가 있다.^{1,2)} 이 중에서도 온도에 따른 금속의 전기저항의 변화를 측정함으로써 온도를 측정하는 측온저항체는 다른 형태들에 비해 호환성, 안정성, 감도, 선형성 그리고 사용 가능한 온도 범위가 넓지만 소형화가 어

렵고 기계적 충격이나 진동에 약하며 고가라는 단점을 갖고 있다. 특히 Pt-RTD는 저항의 온도계수가 크고 직선성이 우수하고 넓은 온도 범위에서 안정하기 때문에 Pt 코일을 이용한 운모형, 세라믹형, 유리형 등이 실용화되고 있지만, 고순도의 Pt 코일을 이용하기 때문에 기계적 특성이 나쁘며, 코일제작 및 몰딩에 많은 시간이 소요되고, 소형화가 불가능하며 고가인 단점을 가지고 있다. 그러나, 박막형 Pt-RTD는 이와 같은 문제점을 해결할 수 있으며 소형화, 고속응답, 저가격화가 가능하다.³⁾

본 연구에서는 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 bulk 특성을 갖는 측온저항체용 Pt 박막을 형성하기 위하여 증착변수 및 고온 열처리에 따른 박막의 물리적, 전기적 특성을 분석하였다. 그리고 JIS 및 DIS의 표준화 규격에 맞는 Pt 박막의 저항온도계수(TCR : temperature coefficient of resistance)를 분석하였다.

* : 동서대학교 메카트로닉스공학과

접수일자 : 1996년 6월 12일

심사완료 : 1996년 9월 20일

2. 실험 방법

본 실험에서는 국내에서 자체 제작한 DC 마그네트론 스퍼터링 장비를 사용했다. 본 실험에서는 산화막이 4000 Å 성장된 Si 기판과 직경이 2인치, 99.99 % Pt 타겟을 사용했다. 기판과 타겟의 거리는 4.5 cm이고, 99.99 % 고순도 Ar 가스를 사용했으며, 주입되는 유속은 80 sccm으로 고정하였다. 양호한 박막을 얻기 위해 1×10^{-6} Torr 이하까지 초기 진공을 만든 후 Ar 가스를 주입하여 플라즈마를 발생시켰다. 본 스퍼터링 전에 예비 스퍼터를 하여 타겟 표면의 산화 및 오염물질을 제거하며 잔류가스의 방출 및 플라즈마를 안정시켰다.

증착 및 고온 열처리 조건에 따른 Pt 박막의 물리적, 전기적 특성은 단차측정계(α -step), 4점 탐침기(four-point probe), 주사전자현미경(SEM), 그리고 X선 회절법(XRD)을 사용하여 분석하였으며 저항온도계수는 항온 항습조 내에서 25 °C에서 400 °C까지의 온도 범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

1) 증착률

박막 증착시 단차를 형성시켜 단차측정계를 이용하여 증착된 박막의 두께를 측정하고 시간에 따른 증착률을 계산하였다. 그림 1은 Ar 가스압력이 5 mTorr일 때 입력 power 변화에 따른 증착률 변화 및 입력 power가 7 W/cm²일 때 Ar 가스 압력에 따른 증착률 변화를 나타낸 것이다. Power에 따른 증착률 변화를 보면 입력 power가 증가함에 따라 반응하는 Ar 이온의 평균에너지 증가로 인한 스퍼터링 yield의 증가로 증착률이 선형적으로 증가함을 알 수 있다.

압력 변화에 따른 증착속도의 변화는 일반적으로 압력 변화에 따라 이온화되는 Ar의 양과 평균 자유 행정(mean free path)의 변화로 설명할 수 있다. Ar 가스압력이 증가할수록 타겟면에 입사하는 Ar 이온이 증가되어 Pt 원자가 타겟에서 떨어져 나오는 양은 증가하게 된다. 반면에 떨어져 나온 원자들 중에 기존의 에너지를 가진 채, 얼마나 많은 양이 기판에 도달할 수 있는가 하는 것은 mean free path의 문제로 이는 압력이 감소할수록 증가한다. Ar 가스압력이 높은 경우 타겟으로 떨어져 나온 입자들은 Ar 기체 분자들에 의해 산란되어 기판까지 도달하지 못하며, 도달한 Pt 원자의 경우에도 처음 타겟에서 떨어질 때 지닌 에너지를 유지하지 못하기 때문에 증착률이 떨어지며 또한 전기적, 물리적으로 양호한 특성을 갖는 박막이 증착되기 어렵다.⁴⁾ 이는 그림에서 알 수 있듯 압력이

증가함에 따라 증착률이 감소하는 결과와 일치하며 이러한 여러 가지 조건들을 고려하여 분석한 결과 본 실험에서 Ar 가스압력은 5 mTorr가 가장 적합한 것을 알 수 있었다.

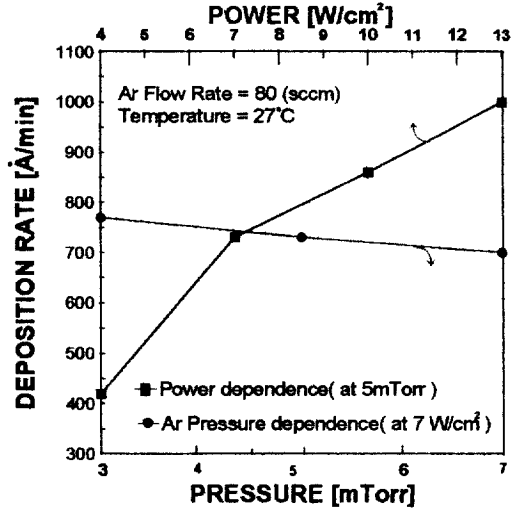


그림 1. 입력 power 및 Ar 가스압력 증가에 따른 Pt 박막의 증착률 변화.

Fig. 1. Variations of the deposition rate of Pt thin films deposited at increasing power and Ar pressure.

2) 비저항(Resistivity)

증착시 흡착(adsorption)되는 입자의 surface mobility를 증가시킴으로 물리적, 전기적 양호한 특성을 갖는 박막을 얻을 수 있다. Surface mobility는 기판온도, 스퍼터링 voltage 증가에 따른 입사 입자의 운동에너지 증가 및 적당한 Ar 가스압력 등에 의해서 증가된다.⁵⁾ 그러나 지나치게 큰 운동에너지를 갖고 입자가 입사되는 경우에는 입자가 기판에 resputtering되기 때문에 오히려 surface mobility는 감소하게 된다. 이런 점들을 고려해 볼 때, 충돌하는 입자가 결정립 형성에 미치는 영향은 기판온도가 높을수록 두드러지고 막의 두께가 두꺼워 질수록 더욱 많은 영향을 미치게 된다. 또한 막을 증착한 후 열처리를 통해 결정립의 크기를 변화시킬 수 있는데 열처리 온도가 높을수록 보다 큰 결정립을 얻을 수 있으며 열처리 효과 역시 막이 두꺼울수록 두드러진다.

본 실험에서는 4점 탐침기로 박막의 면저항을 측정 후 막의 두께를 곱하여 비저항을 구하였다.

그림 2는 입력 power(4~13 W/cm²) 및 Ar 가스압력(3~7 mTorr)에 따른 Pt 박막의 비저항 변화

를 나타낸 것이다. 4 W/cm²에서 18.03 μΩ·cm인 Pt 박막의 비저항이 7 W/cm²에서는 16.48 μΩ·cm로 감소하였다. 그러나 7 W/cm² 이상의 입력 power에서는 박막의 비저항값이 오히려 증가되는 것을 볼 수 있는데, 이는 입력 power가 증가함에 따라 지나치게 큰 운동에너지를 가진 입자가 기판에 resputtering되는 현상으로 인한 surface mobility의 감소로 박막의 특성이 저하되는 것으로 사료된다.

한편 Ar 가스압력에 따른 비저항의 변화를 보면 Ar 가스압력이 낮은 저진공의 경우 스퍼터링에 참여하는 Ar 이온의 수가 줄어들므로 인한 불안한 플라즈마 현상으로 박막의 전기적 특성이 저하되는 것으로 사료되며, 반면에 지나치게 Ar 가스압력이 높은 경우에 스퍼터링에 참가하는 Ar 이온이 증가하는 반면에 타겟으로 떨어져 나온 입자들은 산란(scattering)되어 상실되거나 혹은 기판까지 충분한 운동에너지를 가지고 도달하지 못하므로 접착력(adhesion) 및 전기적 특성이 나쁜 박막이 형성되며, 또 Ar 가스압력 증가에 따라 상대적으로 불순물가스(잔류가스) 압력도 증가되어 증착된 박막에 좋지 못한 영향을 미친다.

본 실험에서는 5 mTorr에서 양호한 전기적 특성의 박막을 얻을 수 있었으며, 그 이상의 압력에서는 비저항값이 상당히 증가되었고 Ar 가스압력이 더 증가될수록 박막의 특성이 더 저하될 것을

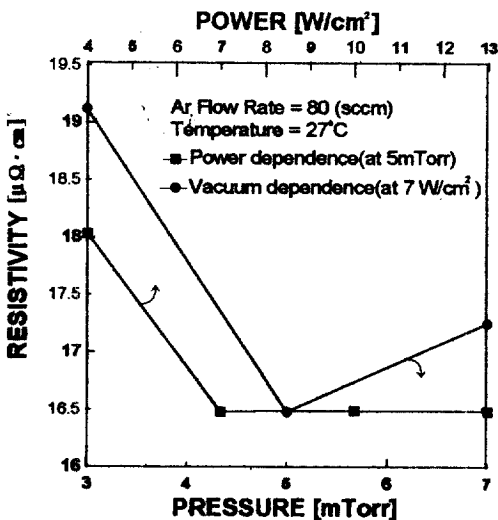


그림 2. 입력 power 및 Ar 가스압력 증가에 따른 Pt 박막의 비저항 변화.

Fig. 2. Variations of the resistivity of Pt thin films deposited at increasing power and Ar pressure.

쉽게 예측할 수 있었다.

그림 3은 박막 증착시 기판온도에 따른 Pt 박막의 비저항 및 면저항의 변화를 나타낸 것이다. 실온에서 3700 Å 두께로 증착된 Pt 박막의 비저항과 면저항은 각각 16.38 μΩ·cm, 0.442 Ω/□이나 기판온도 300 °C에서 같은 두께로 증착된 박막의 비저항과 면저항의 값은 각각 15.86 μΩ·cm, 0.4233 Ω/□으로 감소함을 알 수 있다. 기판위에 흡착된 박막이 탈착(desorption)하기까지 기판위에 존재할 수 있는 시간은 기판의 온도가 증가함에 따라 지수함수적으로 감소하는 반면에, 기판위에서 이동할 수 있는 능력 즉 surface mobility는 기판온도 증가에 따라 지수함수적으로 증가한다. 따라서 기판온도가 낮을 때는 박막이 비정질(amorphous)이고 저밀도 특성을 갖는 반면에 기판온도가 증가함에 따라 기판위에서 이동할 수 있는 능력이 증가되어 에너지적으로 안정한 위치를 충분히 찾아갈 수 있기 때문에 박막의 구조는 다결정질(polycrystalline)이며 동방향성 특성을 가지게 되어, 이 때의 박막은 입자 접촉압력이 커져서 저저항 특성을 나타내게 된다. 다시 기판온도가 어느 일정상태 이상이 되면 증착막은 거칠고 큰 입자로 구성되며, 이 때는 다시 저항률이 어느 정도 상승하게 되는데 이와 같은 관계는 스퍼터링시 가스압력, 유량에도 의존하고 있음이 알려져 있다.⁶⁾

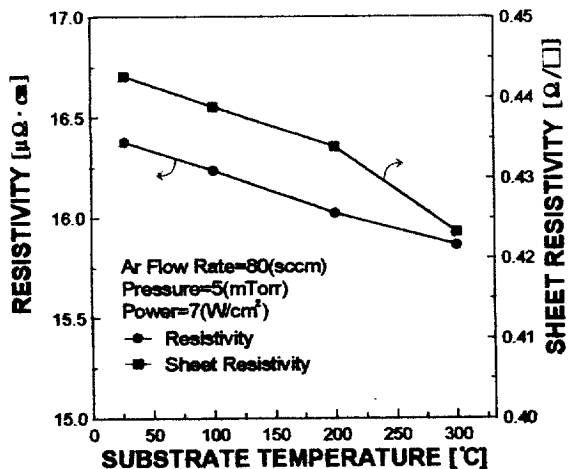


그림 3. 기판온도에 따른 Pt 박막의 비저항 및 면저항 변화.

Fig. 3. Variation of the resistivity and sheet resistivity of Pt thin films deposited at increasing substrate temperature.

본 실험에서 백금 박막의 결정화를 위한 후열처리하는 quartz tube furnace를 이용하여 N₂ 분위기에

서 행해졌다. 열처리를 함으로서 전기적으로 불안한 상태나 구조적으로 갈라진 틈 사이가 밀착되어 비틀림(distortion)들이 줄어들고 결정립(grain) 크기가 커짐에 따라 단결정(single crystalline) 성장을 촉진시켜 전기적으로 양호한 박막을 얻을 수 있게 된다.⁷⁾

그림 4는 Ar 가스압력 5 mtorr, 입력 power 7 W/cm² 그리고 기판온도 300 °C에서 5000 Å의 두께로 Pt 박막을 증착한 후 600~1100 °C에서 각각 60분간 열처리한 Pt 박막의 비저항 및 면저항의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가되어 단결정 성장이 촉진됨에 따라 비저항이 감소되고 있음을 알 수 있다. 그러나 1100 °C에서 열처리된 박막의 경우 성장된 결정립에 의한 island 형성과 기판에 대한 Pt 박막의 접합력의 결여에 따른 부분적인 박막의 소실로 인해 비저항값이 상당히 증가된 것으로 사료된다.

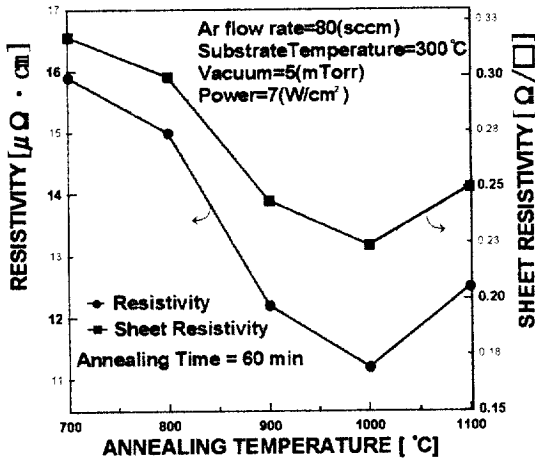


그림 4. 열처리 온도에 따른 Pt 박막의 비저항 및 면저항 변화 (열처리 시간 : 60분).

Fig. 4. Variation of the resistivity and sheet resistivity of Pt thin films deposited at increasing annealing temperature (annealing time : 60 min).

그림 5는 그림 4에서와 같은 증착조건에서 4000 Å의 두께로 Pt 박막을 증착후 1000 °C에서 열처리 시간에 따른 박막의 비저항 및 면저항의 변화를 나타낸 것이다. 열처리를 거치지 않은 박막의 비저항 및 면저항이 15.86 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$, 0.396 Ω/\square 인 반면에 1000 °C, 240분 열처리를 거친 시료의 비저항과 면저항은 각각 10.65 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$, 0.266 Ω/\square 으로 Pt의 bulk 비저항값 10.5 $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 에 가까운

양호한 특성을 볼 수 있었다. 그림 5에서 점선으로 표시된 부분은 Pt의 bulk 비저항값을 나타내고 있다. 전체적으로 열처리 시간에 따라 뚜렷한 박막의 비저항 및 면저항의 변화를 볼 수 있었으나, 1000 °C, 240분 그 이상 시간에 대한 열처리조건에서는 결정립의 성장에 따른 부분적 island 형성에 의해 비저항값이 다소 증가되었음을 알 수 있다.

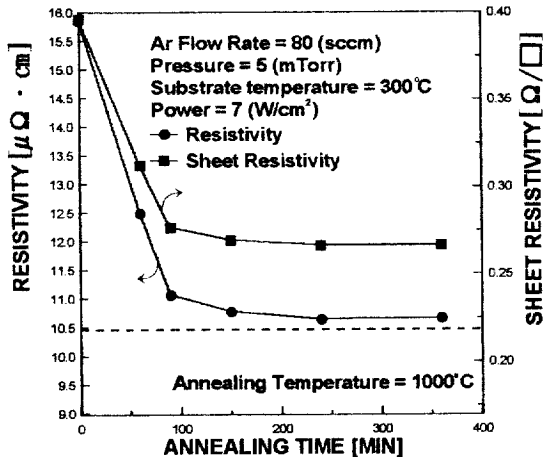


그림 5. 1000°C에서 열처리 시간에 따른 Pt 박막의 비저항 및 면저항 변화.

Fig. 5. Variation of the resistivity and sheet resistivity of Pt thin films deposited with increasing annealing time at 1000 °C.

3) 표면분석

본 실험에서 표면분석에 이용된 시료는 최적 증착조건으로 조사된 Ar 가스압력 5 mTorr, 입력 power 7 W/cm² 그리고 기판온도 300 °C에서 두께가 4000 Å로 제작된 시료이다. 그림 6(a)는 기판(SiO₂/Si) 위에 증착된 박막의 표면을 10000배 확대하여 촬영한 표면 상태를 나타낸 주사전자현미경 사진이다. 일반적인 전자소자 제조에 사용되는 실리콘 기판의 표면은 대단히 평탄한 거울면 상태이다. 이 기판위에 마그네트론 스퍼터링으로 형성된 Pt 박막도 주사전자현미경 사진에서 알 수 있듯이 거울면과 같이 대단히 균일한 박막으로 증착되어 있음을 알 수 있다. 그림 6(b), (c), (d)는 증착된 박막을 각각 800, 900, 1000 °C에서 60분간 열처리한 후 7500배 확대한 박막의 표면 상태를 나타내는 주사전자현미경 사진이다. 그림 6(a)와 6(b)를 비교할 때, 박막을 열처리함으로 결정립이 생성됨을 알 수 있다. 열처리 온도가 증가함에 따

라 결정립의 생성이 더욱 활발해지고 이러한 island가 서로 뭉쳐서 전체 표면적은 줄어들게 되고 기판위엔 막이 없는 부분, 즉 hole의 크기가 생성되고 조금씩 키집을 볼 수 있다.

4000 Å 두께로 증착된 Pt 박막의 열처리에 따른 박막의 상 생성 특성에 관한 열처리 효과를 알

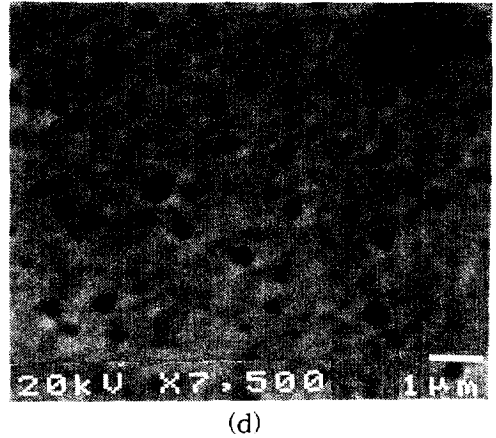
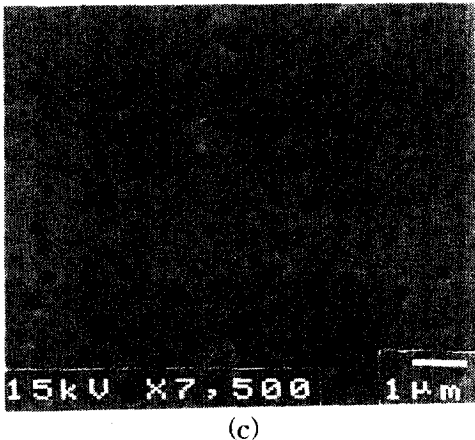
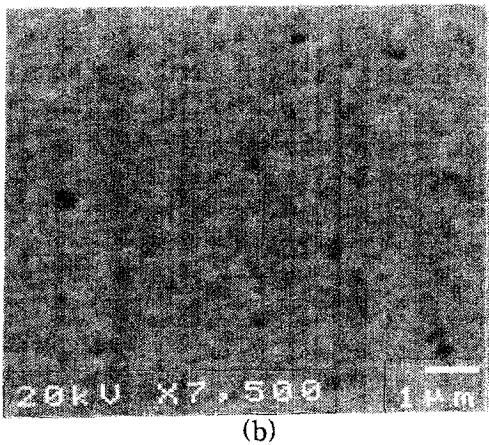
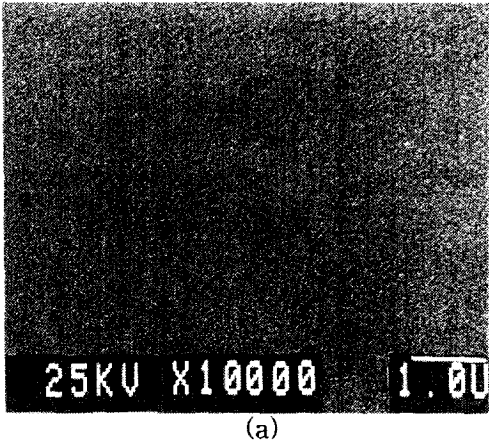


그림 6. 1000 °C에서 열처리를 (a) 거치지 않은 시료, (b) 60분, (c) 120분, (d) 240분 기간 Pt 박막의 SEM 표면 사진.

Fig. 6. SEM surface morphology pictures of the samples (a) without and with the annealing for (b) 60 min, (c) 120 min, (d) 240 min at 1000 °C.

아보기 위하여 열처리 전과 1000 °C에서 60, 240분간 열처리한 시편의 X선 회절 패턴 변화의 결과를 그림 7(a), (b), (c)에 각각 나타내었다. 열처리하기 전의 경우, SiO₂/Si 기판위에 증착된 박막은 fcc 결정 상태의 Pt에서 주로 나타나는 (111) 배향 방향의 회절 피크가 39.5°만 나타난다. 또한 박막에 의한 회절 강도가 단결정인 기판에 의한 회절 강도와 유사한 값을 가지는 것으로 보아 증착된 박막은 거의 단결정에 가까운 결정성을 가짐을 알 수 있다. 그림 7(b), (c)에서 알 수 있듯이 1000 °C에서 60, 240분 열처리 시간이 증가함에 따라 시편의 X선 회절 패턴은 상반이 결정 회절각 변화가 거의 관찰되지 않으며, 회절 강도가 증가됨을 알 수 있다. 따라서 열처리에 의해서 박막의 결정성도 증가됨을 알 수 있다.

4) 저항온도계수

그림 8은 박막의 두께가 5000 Å인 시료를 1000 °C에서 60분 그리고 240분 각각 열처리한 Pt 저항체의 저항온도계수의 변화를 나타낸 것이다. 열처리를 60분한 경우, TCR은 약 3500~3700 ppm/°C로 일정하고 다소 낮은 값을 나타냈지만 240분간 열처리한 경우는 3800~3900 ppm/°C의 범위 속하며 이는 JIS 및 DIS의 표준화 규격에 포함된다. 열처리 시간을 증가시킬수록 결정질이 향상되고 또한 온도에 따른 표면 산란 특성이 양호

해져 박막의 비저항이 bulk 특성에 가까워지고 또한 양호한 저항온도계수를 얻을 수 있는 것으로 사료된다.

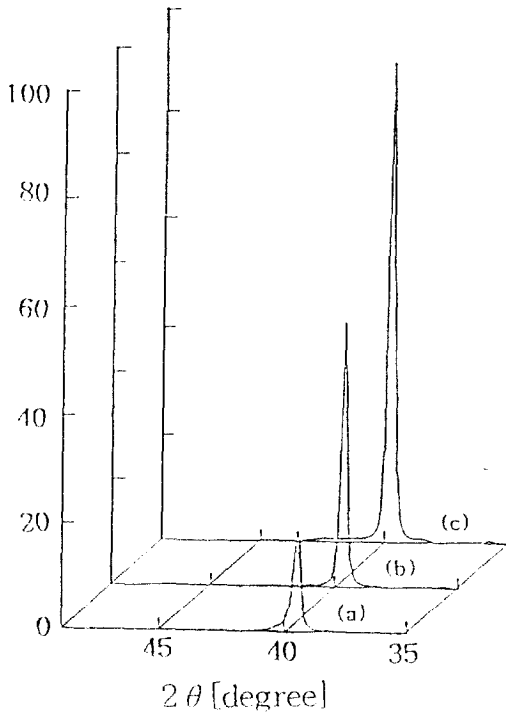


그림 7. 1000 °C에서 열처리 (a) 거치지 않은 시료, (b) 60분, (c) 240분 거친 Pt 박막의 X-선 회절 패턴.

Fig. 7. XRD pattern of the samples (a) without and with the annealing for (b) 60 min, (c) 240 min at 1000 °C.

4. 결 론

본 연구에서는 DC 마그네트론 스퍼터링법으로 Pt 박막을 증착할 때의 Ar 가스압력, 입력 power, 기판온도 그리고 증착후 열처리에 따른 박막의 물리적, 전기적 특성을 분석했으며, 이를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- ① 증착률은 입력 power에 따라 선형적으로 증가했으며, Ar 가스압력에는 선형적으로 감소하였다.
- ② 증착된 박막의 비저항 및 면저항은 입력 power와 Ar 가스압력에 영향을 받으며, 기판온도가 높을수록 양질의 박막을 얻을 수 있었다.
- ③ 증착후 열처리 온도가 높을수록, 열처리 시간이 길수록 비저항 및 면저항의 특성이 좋아졌으며,

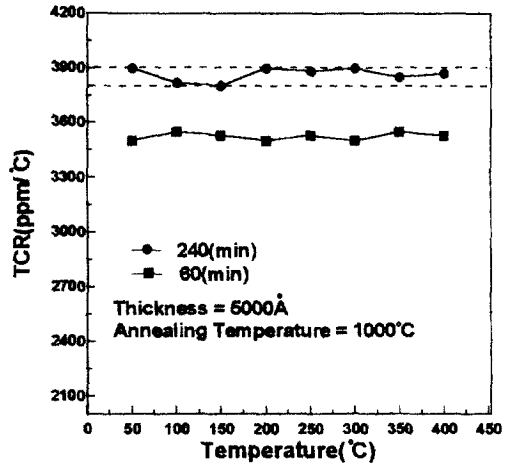


그림 8. 1000 °C에서 열처리 시간에 따른 Pt 박막 저항체의 TCR 변화.

Fig. 8. Variation of the TCR of Pt RTD thermometer with increasing annealing time at 1000 °C

특히 1000 °C에서 240분 열처리한 박막의 비저항은 $10.65 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ 로 Pt의 bulk에 가까운 양호한 특성을 나타냈다. 그러나 1000 °C, 240분 그 이상 시간에 대한 열처리는 결정립 성장에 따른 부분적 island 형성으로 비저항값이 다소 증가함을 알 수 있었다.

- ④ 열처리를 거친 시편의 주사전자현미경에 의한 표면구조 관찰 결과 열처리 시간이 길어질수록 박막의 결정립이 크게 향상됨을 알 수 있었다.
- ⑤ 1000 °C 열처리한 Pt 박막의 시간에 따른 X선 회절 패턴 분석결과 열처리 시간이 증가함에 따라 결정상태의 Pt에서 주로 나타나는 (111) 배향 방향의 회절 피크가 39.5°만 나타났고, 열처리 시간이 증가할수록 회절 강도가 증가되었으며 박막의 결정성도 증가됨을 알 수 있었다.
- ⑥ 두께가 5000 Å인 Pt 박막 저항체를 1000 °C, 240분 열처리한 결과 온도에 따른 저항의 변화, 즉 저항온도계수는 3800~3900 ppm/°C의 범위로 JIS 및 DIS의 표준화 규격에 부합된 특성을 얻었다.

※ 본 연구는 한국과학재단연구비(과제번호 : 95-2-08-01-01-3) 및 동서대학교 학술연구비 지원에 의해 수행되었음.

참 고 논 문

1. F. Volklein, A. Wiegand and V. Baier, High-sensitivity radiation thermopiles made of Bi-Sb-Te films, Sensors and Actuators A, Vol 29, pp. 87-29 (1991)
2. A. W. Van Herwaarden and P. M. Sarro, Thermal sensors based on the seebeck effect, Sensors and Actuators, Vol 10, pp. 321-346 (1988)
3. H. Furubayashi and Y. Koriyama, Platinum resistor for the measurement of temperatures, USA patent, no. 4649365 (1987)
4. D. A Glocker, Handbook of Thin Film Process Technology, Institute of Physics Publishing, Chap A3 (1995)
5. K. Wasa, Handbook of Sputter Deposition Technology, Noyes Publications, pp. 10-19 (1992)
6. W. William Y. Lee, High resistivity of DC sputtered metal films, J. App. Phys, Vol 42, pp.4366-4377 (1971)
7. P. Ciureanu, Thin Film Resistive Sensors, Institute of Physics Publishing, pp. 214-252 (1991)

저자소개



정귀상

1961년 6월 20일생. 1983년 2월 영남대학교 전자공학과 졸업. 1985년 2월 동대학교 대학원 전자공학과 석사. 1992년 3월 일본 도요하시기술과대학 시스템 정보공학과 박사. 1992년 3월 한국전자통신연구소 선임연구원. 1996년 현재 동

서대학교 전자기계공학부 메카트로닉스공학과 조교수.



노상수

1973년 2월 29일생. 1996년 동서대학교 전자공학과 졸업. 1996년 현재 동서대학교 전자공학과 석사과정.