

논문 15-6-8

이온선 스퍼터 증착법에 의하여 제조된 CrOx의 전기적 특성

The Electrical Characteristics of Chromium Oxide Film Produced by Ion Beam Sputter Deposition

조남제*, 이규용**
(Nam-Je Cho* and Kyu-Yong Lee**)

Abstract

The influences of ion beam energy and reactive oxygen partial pressure on the physical and crystallographic characteristics of transition metal oxide compound(CrOx) film were studied in this paper. Chromium oxide films were deposited onto a cover-glass using Ion Beam Sputter Deposition(IBSD) technique according to the various processing parameters. Crystallinity and grain size of as-deposited films were analyzed using XRD analysis. Thickness and Resistivity of the films were measured by α -step and 4-point probe measurement. According to the XRD, XPS and resistivity results, the deposited films were the cermet type films which had crystal structure including amorphous oxide(a-oxide) phase and metal Cr phase simultaneously. The increment of the ion beam energy during the deposition process led to decreasing of metal Cr grain size and the rapid change of resistivity above the critical O₂ partial pressure.

Key Words : Ion Beam Sputter Deposition, Chromium Oxide, Ion beam energy, Resistivity

1. 서론

스트레인 게이지용 박막 저항체로 Ni-Cu, Ni-Cr, Au-Ni, Ni-Cr-Al등의 금속 및 합금저항체가 널리 이용[1-2]되고 있으나, 이들 금속계 저항체를 센서의 재료로서 사용할 경우에 센서의 대형화 및 저항선 길이의 증가로 인한 시간지연 그리고, 온도에 따른 저항변화, 게이지의 감도저하 등의 단점이 있으므로 고감도, 고정밀용 센서로서 사용하기엔 부적합하다.

따라서, 고감도, 고저항체용 스트레인 게이지를

제조하기 위한 방법으로 기존의 금속 및 합금저항체보다 높은 비저항, 0에 가까운 저항온도계수, 높은 게이지율 및 열적, 화학적 안정성을 갖는 고용점 천이 금속화합물에 대한 연구[3-8]가 활발히 이루어지고 있다. 대표적으로 Suzuki등[3]은 RF 마그네트론 스퍼터 증착법에 의하여 증착조건인 DC power와 모재온도에 따라 Cr산화물 박막을 제조하여 비정질의 산화물과 금속 Cr이 공존하는 박막에서 가장 우수한 전기적 특성을 보인다고 하였고, 허등[4]은 TaN_x/Cr적층 박막을 N/Ta의 비에 따라 증착하여 가장 우수한 고정밀, 고저항 박막저항체가 TaN_{0.1}/Cr 적층박막에서 얻어졌다고 보고하였다. 또한, Butenko등[5]은 음극 스퍼터 증착법으로 Cr 산화물 박막을 제조하여 디시구조와 화학적 조성의 변화를 조사하고, 이에 따른 전기적 특성을 비교·분석한 결과, 0에 근접한 저항온도계수와 높은 비저항이 금속과 금속화합물을 포함하는 박막

* : 부경대학교 대학원 기계공학과

** : 부경대학교 기계공학부

(608-739, 부산시 남구 용당동 산100

Fax : 051-620-1405

E-mail : kylee@pknu.ac.kr

2001년 10월 23일 접수, 2002년 1월 23일 1차 심사 완료

2002년 3월 7일 2차 심사 완료, 2002년 3월 25일 최종 심사 완료

에서 얻어졌다고 보고하였다. 그러나, 이상과 같은 박막을 제조하기 위하여 사용된 DC/RF 스퍼터 증착법의 대부분은 플라즈마를 기초로한 증착법으로 플라즈마를 이용하면 입자에너지, 조사각등의 여러 가지 공정조건을 독립적으로 제어할 수 없으며 또한 기판과 박막과의 밀착력이 우수하지 못한 단점이 있다. 이를 극복하기 위한 방법으로 이온선을 이용하면 박막제조 공정조건을 독립적으로 제어할 수 있을 뿐만 아니라 모재와 박막계면에서의 밀착력이 우수하고 밀착강도가 월등히 높은 박막을 얻을 수 있으며 다양한 종류의 박막을 쉽게 제조할 수 있다. 또한 고진공과 낮은 온도에서도 고순도 박막을 얻을 수 있는 잇점[9-11]이 있으므로 최근에 이온선을 이용한 박막증착법이 주목받고 있다.

본 연구에서는 현재까지 게이지용 박막증착에 주로 이용되고 있는 DC/RF 스퍼터 증착법이 아닌 반응성 이온선스퍼터증착법에 의하여 산소분압 및 이온선 에너지에 따라 CrO_x 박막을 제작하고, 증착후 증착속도, 전기비저항, 배향성, 입자크기 등의 박막의 특성변화를 조사하여 제조 조건에 따른 특성변화를 고찰하였다.

2. 실험

2.1 실험방법

본 연구에서 사용된 증착장치는 Duo Pigatron Type의 Ion Source가 장착된 IBSD(Ion Beam Sputter Deposition) 장치로서, 불순물로 인한 영향을 감소시키기 위하여 Base Pressure을 4×10^{-6} Torr까지 유지한 다음, Ar(순도99.999%)을 주입하여 1.2×10^{-4} Torr의 압력을 맞추고 증착전 Cr(순도99.99%) 타겟표면에 흡착되었던 오염물질을 제거하기 위해 30분간 Pre-sputtering을 행하였고, 실온에서 산소분압과 이온선 에너지에 따라 막을 형성시켰다. 증착후 박막의 두께는 α -step을 이용하여 측정하였고, 4 탐침법으로 동일 기판상에 증착된 6개 박막의 평균값으로 면저항 및 비저항을 측정하였다. 박막의 우선방향, 결정성 및 Grain size를 조사하기 위해 X-선 회절분석을 하였고, 박막의 화학적 조성변화를 관찰하기 위하여 XPS분석을 하였으며, Grain size는 조사된 X-선 회절결과와 반가폭을 사용하여 Scherrer 공식[12]을 사용하여 반정량적으로 계산하였다. 사용된 X선은 30keV, 40 mA의 CuK α_1 선이었으며 Scanning speed는 2 °/min이고 2 θ 는 40~70 °범위에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산소분압에 따른 박막의 특성

그림 1은 이온선 에너지를 0.5 keV로 고정시키고, 산소분압을 6.0×10^{-6} Torr에서 5.0×10^{-5} Torr로 변화시키면서 증착한 박막의 증착속도를 나타낸 그래프이다. 그래프에서 산소분압이 증가함에 따라 증착속도는 증가하다가 어느 임계치(3.0×10^{-5}

Torr)에서 최대치 11.42Å/min.를 나타내고 다시 감소하는 양상을 보이고 있다. 또한, 그림 2는 XRD에서 확인된 이들 제조된 박막내에 존재하는 (110)면의 금속 Cr의 입자크기를 반가폭을 사용하여 Scherrer 계산식에 의하여 계산한 것으로 산소분압 6.0×10^{-6} Torr에서는 5.86Å 이었고, 3.0×10^{-5}

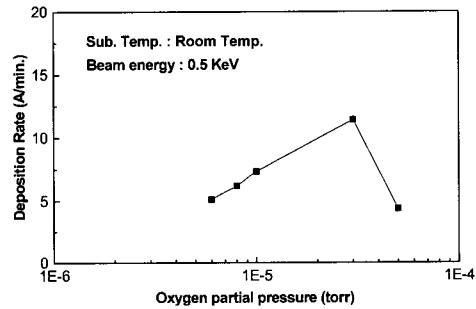


그림 1. 이온선에너지 0.5keV에서 산소분압에 따른 증착속도의 변화.

Fig. 1. Change of deposition rate of as-deposited coatings depending upon the O₂ partial pressure at 0.5 keV.

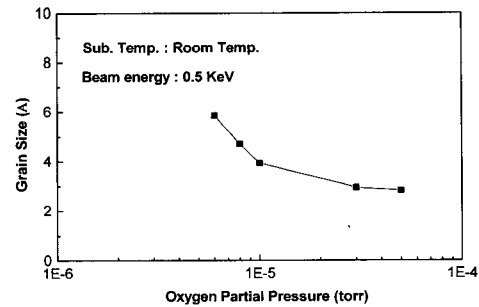


그림 2. 이온선에너지 0.5keV에서 산소분압에 따른 (110)면의 Cr입자크기의 변화.

Fig. 2. Change of grain size of as-deposited coatings depending upon the O₂ partial pressure at 0.5 keV.

Torr로 증가함에 따라 2.96Å로 감소하여 그 이상의 분압대에서는 서서히 감소하는 것을 알 수 있다.

상기와 같은 결과들을 검토해보면, 증착속도와 Cr 입자크기가 변화를 보이는 임계산소분압대가 존재함을 알 수 있으며, 대략적으로 3.0×10^{-5} Torr 정도의 산소분압대임을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 증착속도가 증착층의 모재표면으로의 확산속도와 표면이동도에 의하여 결정되므로, 임계산소분압대 이하의 저산소분압($6.0 \times 10^{-6} \sim 3.0 \times 10^{-5}$)에서는 모재표면에서 높은 핵생성밀도로 인하여 증착속도의 증가 및 결정립크기의 미세화가 발생했다고 판단되며, 임계산소분압대 이상($3.0 \times 10^{-5} \sim$

5.0×10^{-5})에서는 증가된 산소가스로 인하여 모재표면이 산화되어 증착층의 저하를 일으키며, 스퍼터된 금속입자의 평균자유행로를 산소시킴으로서 증착속도와 입자크기가 점차로 감소한 것으로 판단된다. 이와 같이 증착된 박막은 그림 3의 X-선 회절 분석결과에 따르면, 산소분압에 관계없이 Cr (110), (200) peak만이 관찰되며, 산소분압이 높아짐에 따라 Cr peak 강도가 점차 감소됨을 알 수 있다. 또한, 표 1의 XPS 분석결과에서 알 수 있듯이, Cr_2O_3 의 존재도 확인 할 수 있다. 이는 그림 3, 4의 결과와 함께 고찰하여 볼 때 임계산소분압대 이상(3.0×10^{-5} Torr)에서는 막내조성이 비정질의 산화물과 아주 미세한 금속Cr이 혼재하고 있는 산화물바탕 cermet형 박막이라고 판단된다.

이러한 산화물바탕 cermet형 박막의 미세구조를 가지는 박막은 금속입자크기가 그 전기적 특성에 지대한 영향을 미치며, Butlenko의 보고[5]와 같이, 그 주된 전도메커니즘이 산화물의 면간 경계에 존재하는 금속 함유물간의 Electronic Tunneling에 의한 전도가 되며, 이에 의하여 그 전기적 특성은 상당히 높은 비저항과 0에 근접한 저항온도계수를 가지게 된다. 즉, 그림 4에서와 같이, 산소분압이 임계산소분압대(약 2.0×10^{-5} Torr)에서 급속히 비저항이 증가하는 양상을 보이고 있으며, 5.0×10^{-5} Torr이상의 압력에서는 광학적으로 투명한 완전한 절연막이 생성된 것을 확인할 수 있었다.

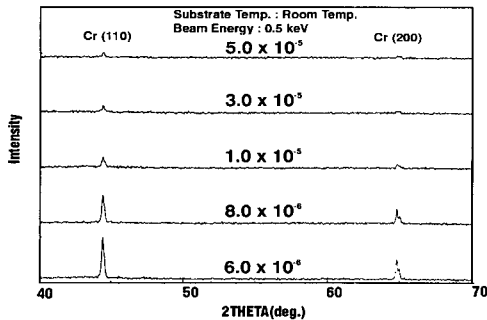


그림 3. 이온선에너지 0.5keV에서 산소분압에 따른 X-선 회절 pattern의 변화.

Fig. 3. Change of X-ray diffraction pattern of as-deposited coating depending upon the O_2 partial pressure at 0.5 keV.

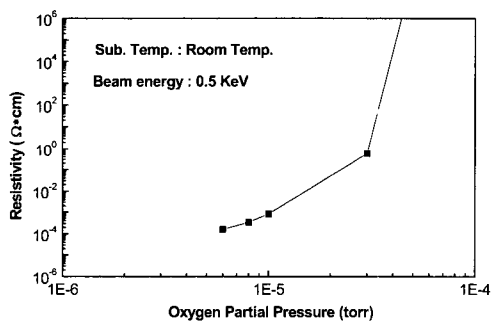


그림 4. 이온선에너지 0.5keV에서 산소분압에 따른 비저항의 변화.

Fig. 4 Change of resistivity of as-deposited coatings depending upon the oxygen partial pressure at 0.5 keV.

3.2 이온선 에너지에 따른 박막의 특성

그림 5는 이온선 에너지를 0.5 keV에서 1.5 keV로 변화시키면서 산소분압대 (6.0×10^{-6} Torr ~ 5.0×10^{-5} Torr)에 따라 제조한 박막의 X-선 회절 분석결과를 나타낸 것으로, 이온선에너지가 커짐에 따라 Cr peak 강도의 감소와 산화물이 생성되어 가는 것을 알 수 있으며, 표.1의 XPS 정량분석결과에서도 확인을 할 수 있었다.

스퍼터된 금속입자의 에너지증가는 기판표면에서 주입된 산소와의 반응을 향상시키면서 결정성이 낮은 산화물의 생성을 촉진시키며, 또한, 다수의 격자결함이 존재하는 박막에 고에너지의 입자가 표면충격을 가함으로서 박막 원자의 국부적인 열처리와 원자재배열 및 응력완화효과를 일으킴으로서 결정성이 점차 향상된 것으로 생각된다.

그림 6 (a),(b),(c)는 이온선에너지에 따른 (110)면의 Cr의 입자크기와 증착속도를 나타낸 그래프로서, 이온선에너지가 증가함에 따라 입자 크기는

표 1. 이온선에너지에 따른 증착된 CrOx 박막의 화학적 조성 (XPS 정량분석).

Table 1. The Chemical compositions of as-deposited CrOx thin films (XPS quantitative analysis).

| A · C 산소분압 | Atomic Concentration (%) | | | | | |
|-----------------------------|--------------------------|--------------------------------|----------|--------------------------------|----------|--------------------------------|
| | 0.5 keV | | 1.0 keV | | 1.5 keV | |
| | Metal Cr | Cr ₂ O ₃ | Metal Cr | Cr ₂ O ₃ | Metal Cr | Cr ₂ O ₃ |
| 6.0 × 10 ⁻⁶ Torr | 52.43 | 47.57 | 50.03 | 49.97 | 49.61 | 50.39 |
| 1.0 × 10 ⁻⁵ Torr | 44.27 | 55.73 | 38.82 | 61.18 | 37.87 | 62.13 |
| 5.0 × 10 ⁻⁵ Torr | 41.46 | 58.36 | 13.44 | 86.56 | 35.31 | 64.69 |

감소하고, 특히 저산소분압대(6.0 × 10⁻⁶ Torr)에서는 급격한 입자크기의 감소(0.5keV : 5.86Å, 1.0keV : 3.124Å, 1.5keV : 2.312Å)를 확인할 수 있고, 고산소분압대(5.0 × 10⁻⁵ Torr)에서는 이온선 에너지에 따라 거의 일정하게 감소하는 양상을 보이고 있다. 또한 증착속도는 이온선 에너지가 증가함에 따라 증가하고 있으며, 최대값이 저산소분압대로 이동하고 있다. 이러한 최대치를 보이는 임계 산소분압대는 입자크기곡선의 구배가 급변하는 산소분압영역과 거의 일치함(약, 0.5keV : 3.0 × 10⁻⁵, 1.0keV : 9.0 × 10⁻⁶, 1.5keV : 8.0 × 10⁻⁶)을 알 수 있다. 이러한 현상들은 저산소분압대에서는 이온선 에너지가 증가함에 따라, 고에너지의 입자충격이 박막표면원자층의 연쇄층들을 야기시킴으로서 박막표면의 조밀화 및 미세화의 원인이 되었다고 보여지며, 고산소분압대에서는 산소와의 반응이 증가되어 산화물 생성이 활발해짐에 따라 Cr입자들이 성장할만한 여유를 가지지 못하기 때문에 미세한 입자크기를 보인 것으로 사료된다. 증착속도는 이온선 에너지가 증가함에 따라, 스퍼터링된 입자의 포텐셜에너지가 증가됨으로서 모재표면에서 핵생성과 입자들의 확산, 합병이 가속되어 증착속도가

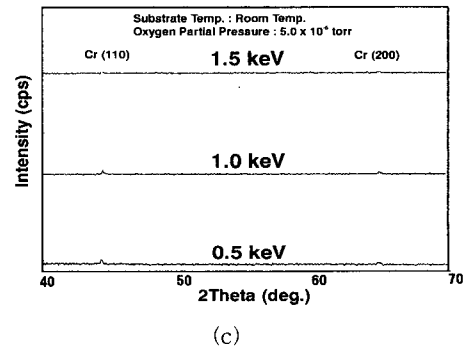
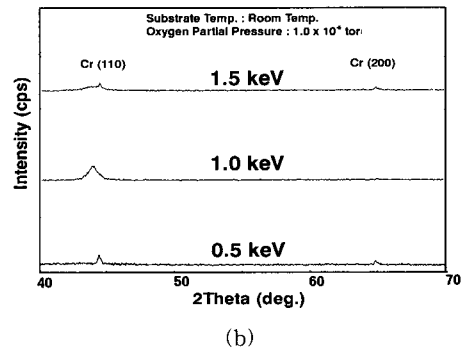
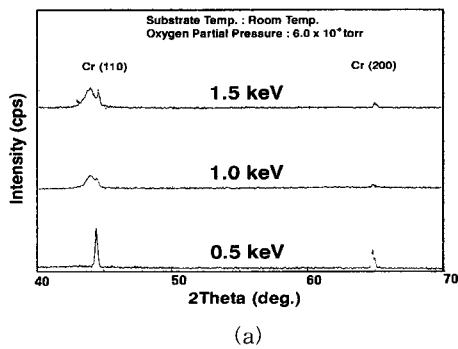
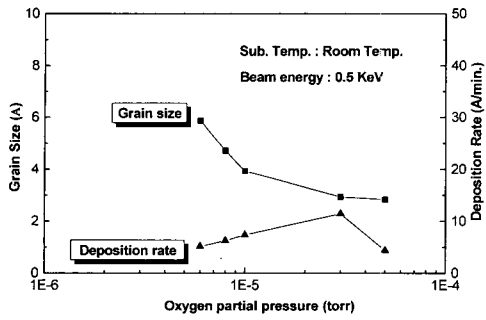


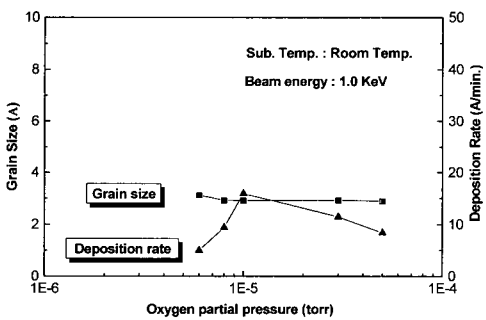
그림 5. 이온선에너지에 따른 X-ray diffraction pattern (a) O₂ : 6.0 × 10⁻⁶ Torr (b) O₂ : 1.0 × 10⁻⁵ Torr (c) O₂ : 5.0 × 10⁻⁵ Torr.

Fig. 5. X-ray diffraction pattern depending upon the ion beam energy (a) O₂ : 6.0 × 10⁻⁶ Torr (b) O₂ : 1.0 × 10⁻⁵ Torr (c) O₂ : 5.0 × 10⁻⁵ Torr.

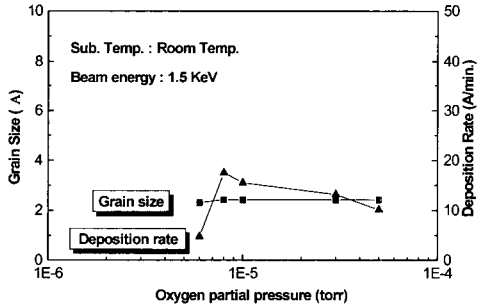
향상되었으리라 생각된다. 그림 7은 이온선 에너지에 따른 (110)면의 Cr입자의 크기와 비저항의 변화를 나타낸 그래프이며 비저항은 이온선 에너지가



(a)



(b)

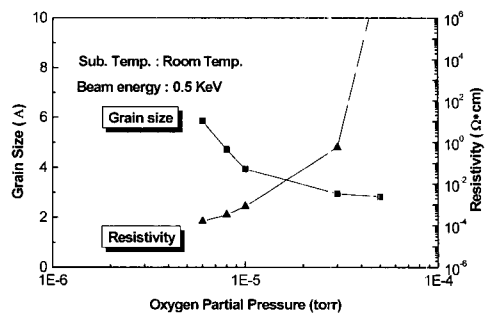


(c)

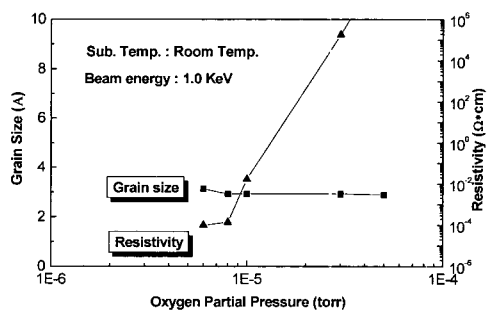
그림 6. 이온선에너지에 따른 (110)면의 metal Cr의 입자크기와 증착속도와와의 관계 (a) 0.5 keV (b) 1.0 keV (c) 1.5 keV.

Fig. 6. (110) preferred Cr grain size and deposition rate vs. Oxygen partial pressure, with the beam energy (a) 0.5 keV (b) 1.0 keV (c) 1.5 keV

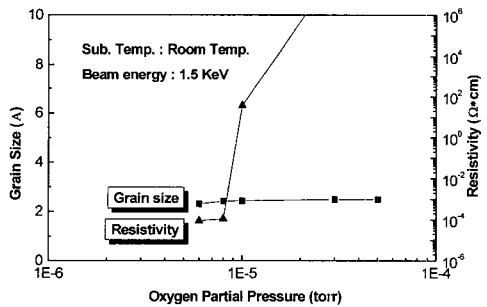
증가함에 따라 그 구배가 급격하게 변화하는 영역이 저산소분압대로 이동하고 있음을 확인할 수 있으며, 입계산소분압이하에서는 입자크기에 관계없이 상당히 낮은 비저항을 나타내지만, 입계산소분



(a)



(b)



(c)

그림 7. 이온선에너지에 따른 (110)면의 metal Cr의 입자크기와 비저항과의 관계 (a) 0.5 keV (b) 1.0 keV (c) 1.5 keV.

Fig. 7. (110) preferred Cr grain size and resistivity vs. Oxygen partial pressure, with the beam energy (a) 0.5 keV (b) 1.0 keV (c) 1.5 keV.

압대이상에서는 입자 크기가 감소함에 따라 비저항의 증가가 급격하게 이루어지는 것을 알 수 있다. 이는 이온선 에너지가 커짐에 따라서 저산소분압대에서도 산화물의 생성이 활발해지기 때문이

비저항이 급격하게 변하는 영역이 저산소분압대로 이동하는 것이라 판단되고, 임계산소분압대 이하에서는 금속 Cr과 비정질 Cr산화물의 조성비가 비저항에 크게 영향을 미치나, 임계산소분압대 이상에서는 조성비보다는 금속 Cr 입자크기가 비저항에 더 큰 영향을 미치기 때문에 비저항의 구배가 더 급격히 변화하는 것이라고 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 이온선 스퍼터 증착법으로 산소분압과 이온선에너지 변화에 따라 박막을 증착하고 증착막의 특성을 규명하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제조된 박막은 비정질의 산화물과 아주 미세한 금속 Cr이 혼재하고 있는 산화물바탕 cermet형 박막이며, 산소분압대와 이온선에너지의 조절에 따라 다양한 폭의 저항치와 높은 비저항을 가지는 Strain gauge용 CrOx 박막을 제조할 수 있었다.
2. 이온선 에너지의 크기에 따라 변화하는 cermet형 박막내의 금속 Cr의 입자 크기는 임계산소분압대 이상에서 박막의 비저항에 깊은 영향을 주는 것을 확인할 수 있었으며, 각각의 임계산소분압대는 이온선 에너지 0.5keV에서 3.0×10^{-5} Torr, 1.0keV는 9.0×10^{-6} Torr, 1.5keV는 8.0×10^{-6} Torr정도이다.
3. 상기의 실험결과 및 분석에 의하면, 높은 비저항이 요구되는 고정밀, 고감도 센서용 박막 저항체의 제조시, 고에너지의 입자충격을 응용하여 박막의 입자크기변화에 따른 박막의 전기적 특성의 조절이 가능하다고 판단된다.

참고 문헌

[1] 이원준, 민재식, 라사균, 이영중, 김우식, 김동원, 박종욱, "열처리에 따른 CVD Cu 박막의 미세구조 및 전기비저항의 변화", 한국진공학회지, 4권, 2호, p. 164, 1995.

[2] 민남기, 이성래, 김정환, 조완기, "Cu-Ni 박막 스트레인 게이지를 이용한 다이어프램식 압력 센서-1: Cu-Ni 박막 스트레인게이지 개발", 한국전기전자재료학회논문지, 10권, 9호, p. 938,

1997.

[3] Y. Suzuki, H. Takenaka, T. Nosaka, and S. Ogawa, "CrOx thin film pressure sensor prepared directly on the stainless steel diaphragm", Technical Digest of The 12Th Sensor Symposium, p. 151, 1994.

[4] 허명수, 최성우, 천희근, 권식철, 이건환, 조동윤, "초정밀 다층 Cermet박막저항체 제조에 관한 연구", 한국진공학회지, 6권, 1호, p. 77, 1997.

[5] A. K. Butilenko, A. Ya, Vovk, H. R. and Khan, "Structural and electrical properties of cathodic sputtered thin chromium films", Surf. and Coat. Technol., Vol. 107, p. 197, 1998.

[6] G. Contoux, F. Cosset, A. Celerier, and J. Machet, "Deposition process study of chromium oxide thin films obtained by d.c. magnetron sputtering", Thin Solid Films, Vol. 292, p. 75, 1997.

[7] 이승환, 성영권, 김종관, "Magnetron sputtering으로 증착한 ZnO박막의 특성과 열처리에 따른 비저항과 미세구조", 한국전기전자재료학회논문지, 10권, 2호, p. 126, 1997.

[8] L. Sauques, S. Fagnent, M. Christine, S. Catherine, and C. Sella, "Aluminium-aluminium nitride cermet films: preparation by co-sputtering and microstructure", Surf. and Coat. Technol., Vol. 102, p. 25, 1998.

[9] C. C. Lee, D. T. Wei, J. C. Hsu, and C. H. Shen, "Influence of oxygen on some oxide films prepared by ion beam sputter deposition", Thin Solid Films, Vol. 290, p. 295, 1998.

[10] J. P. Riviere, S. Harel, P. Guerin, and A. Straboni, "Structure of ZrO₂ optical thin films prepared by dual ion beam reactive sputter deposition", Surf. and Coat. Technol., Vol. 843, p. 470, 1996.

[11] 박용필, 이준웅, "이온빔 스퍼터법에 의한 BSCCO박막의 순차증착", 한국전기전자재료학회논문지, 11권, 4호, p. 334, 1998

[12] B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", 半島出版社, p. 346, 1990.