

고정밀저항용 크롬산화박막의 특성

Characteristics of CrOx Thin-films for High Precision Resistors

서정환^{1,a}, 노상수¹, 이응안¹, 김광호²

(Jeong-Hwan Seo^{1,a}, Sang-Soo Noh¹, Eung-Ahn Lee¹, and Kwang-ho Kim²)

Abstract

This paper presents characteristics of CrOx thin-film, which were deposited on Al₂O₃ wafer by DC reactive magnetron sputtering in an argon-oxide atmosphere for high temperature applications. The present paper deals with a study of the technological characteristics of thin film resistors to provide a control in obtaining temperature coefficients of resistance of given value. The optimized condition of CrOx thin-film were thickness range of 2500 Å and annealing condition(350 °C, 1 hr) in oxide partial pressure(3.5×10⁻⁴ torr). Under optimum conditions, the CrOx thin-films is obtained a high resistivity, ρ=340 μΩcm, a low temperature coefficient of resistance, TCR=-55 ppm/°C. The CrOx thin films resistors which were fabricated in this paper had excellent characteristics as high precision resistors.

Key Words : CrOx thin-film resistors, Temperture coefficient of resistance, High precision resistors

1. 서 론

최근 반도체 회로 등의 고집적·고정밀화로 저항소자의 고품위화가 절실히 요구되어 박막저항체의 응용이 더욱 증가하고 있다. 저항은 주로 전류의 흐름을 제한하여 회로의 각 소자에 목적인 전류를 공급하거나 전압을 분할하는데 사용되는 대표적인 회로의 기초부품으로서, 매우 안정적이고 온도와 같은 환경조건에 독립적 이어야 한다. 이와 같은 고품위의 박막저항소자가 갖추어야 할 조건으로는 전극과의 기계적 접촉 및 마찰에 의한 부분적 손상이나 마모 없이 장시간 견뎌야 하고, 고온에서 변화하지 않아야 하며, 비저항이 높고 저항 온도계수(Temperature Coefficient of Resistance :

TCR)가 영에 가까운 재료여야 한다[1]. 낮은 저항 온도계수를 가진 저항은 NiCr계 합금박막과 여기에 다른 원소를 첨가하여 제조한 박막저항의 TCR 및 비저항 특성에 관한 많은 연구가 행하여져 왔으나, 이 박막저항들의 저항온도계수는 합금조성에 매우 의존적이어서 재현성을 얻기 힘든 단점이 있다[2-4,10]. 그러나, 금속이나 금속합금에 미량의 산소를 첨가하여 열적, 화학적 안정성을 갖는 금속 화합물에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 이 경우는 온도특성이 우수한 박막을 제조가능하며 화학성분의 정확한 제어가 가능하기 때문에 재현성이 우수한 특성을 보인다고 한다[5-8].

본 연구에서는 단일 금속물질인 크롬에 소량의 산소를 첨가하여 산소분압 및 열처리 온도에 따른 크롬산화박막의 물리적, 전기적 특성을 분석하였으며, 높은 안정성을 가지는 비저항값과 낮은 TCR 값을 갖는 CrOx 박막저항을 제작하여 초정밀 박막저항소자로 이용하기 위해 그 특성을 연구하였다. 그리고, 최적의 조건에서 10 kΩ의 CrOx 박막저항체 제작하여 온도에 따른 저항변화를 및 장기 안정성을 분석·평가 하였다.

1. 대양전기공업(주) 부설연구소
(부산시 사하구 신평동 504)
2. 부산대학교 재료공학부
a. Corresponding Author : sensor27@kornet.net
접수일자 : 2004. 12. 24
1차 심사 : 2005. 1. 11
2차 심사 : 2005. 2. 15
심사완료 : 2005. 2. 17

2. 실험

본 연구에서는 DC 반응성 마그네트론 스퍼터링 방법으로 Al₂O₃ 기판 상에 산소분압에 따른 CrOx 박막을 증착 한 다음, 진공분위기에서 열처리를 행하였다. 표 1은 CrOx 박막의 증착 및 열처리 조건을 각각 요약한 것이다.

CrOx 박막의 증착 조건 및 열처리 조건에 따른 박막의 전기적 특성은 4-point probe와 α -step으로 면저항 및 두께를 측정하여 비저항을 계산하였다. CrOx 박막의 제작 조건에 따른 박막 배양성과 박막의 표면구조를 연구하기 위해 SEM과 XRD를 이용하였으며, XPS에 의하여 박막을 구성하는 물질의 원소비율을 조사하였다. 입자크기를 조사하기 위해서는 XRD결과의 반가폭을 사용하여 Scherrer 공식을 사용하여 반정량적으로 계산하였다[9].

CrOx 박막 저항체는 사진식각공정을 이용하여 선폭 30 μ m로 제작하였으며, 자외선 레이저트리머로 10 k Ω 의 저항을 셋팅하였다. 그리고, 0 $^{\circ}$ C와 100 $^{\circ}$ C에서의 온도에 따른 저항값을 측정하여 TCR을 분석하였으며, 장기신뢰성테스트를 위해 200 $^{\circ}$ C에서 30일 동안 long-term stability를 분석·평가하였다. 표 2는 레이저 사양을 나타낸 것이다.

표 1. CrOx 박막의 증착 및 열처리 조건.

Table 1. Deposition and annealing conditions of CrOx thin films.

Parameter	Range
Target	Cr 99.99 %, 10 "
DC Power	150~300 W
Substrate	Al ₂ O ₃
Working Gas	Ar : 1×10^{-3} torr O ₂ : $0 \sim 7 \times 10^{-4}$ torr
Substrate Temp.	Room Temp.
Working Vacuum	5 m torr
Annealing conditions	100~500 $^{\circ}$ C, 1~3hr

표 2. 레이저의 주요사양.

Table 2. Main specifications of laser.

Laser type	Diode-pumped YAG
Wavelength	355 nm
Spot size	10~12 μ m
R measurement	0~100 M Ω accuracy : 0.11 %

3. 결과 및 고찰

그림 1은 CrOx 박막의 DC power에 따른 면저항 및 두께의 변화를 나타낸 것이다. DC power는 150~300 W로 증가함에 따라 면저항은 감소하였으며, 두께는 증가하였다.

그림 2는 CrOx 박막의 산소분압에 따른 비저항 값 및 TCR값의 변화를 나타낸 것이다.

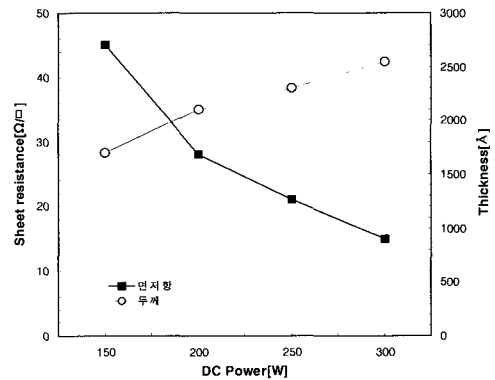


그림 1. CrOx 박막의 DC power에 따른 면저항 및 두께 변화(산소분압 3.5×10^{-4} torr).

Fig. 1. Variation of sheet resistance and thickness of CrOx thin films according to DC power(oxygen partial pressure 3.5×10^{-4} torr).

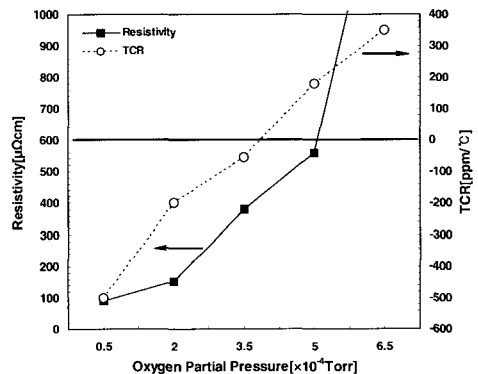


그림 2. CrOx 박막의 산소분압에 따른 비저항 및 TCR변화 (열처리 온도 350 $^{\circ}$ C, 1 hr).

Fig. 2. Variation of TCR and resistivity of CrOx thin films deposited according to oxygen partial pressure(annealing temperature 350 $^{\circ}$ C, 1 hr).

산소분압이 증가할수록 비저항값은 약 90 ~ 1500 $\mu\Omega\text{cm}$ 로 증가하였으며 그 이상에서는 완전히 산화막을 형성하여 절연특성을 보였다. 이 결과에서 보면 산소분압이 증가함으로써 모재표면이 산화되어 증착층의 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 CrOx 특성이 박막의 성질을 지배하기 때문이라고 사료된다[7]. 또한, 산소분압이 증가함으로써 스퍼터 된 금속입자의 평균자유행로가 적어져 큰 비저항값을 나타낸 것으로 보인다. TCR의 경우는 산소분압이 증가함에 따라 negative TCR값에서 0에 가까운 값에 가까워졌으며 산소분압이 약 3.5×10^{-4} torr인 곳을 기점으로 positive TCR값으로 전환하였다.

그림 3은 CrOx 박막의 열처리 온도에 따른 비저항과 TCR의 변화를 나타낸 것이다. 산소분압은 그림 1에서 TCR값이 가장 영에 가까운 3.5×10^{-4} torr로 고정시키고 열처리 온도 0~450 °C(1 hr)범위 내에서 분석하였다. 열처리 온도가 증가할수록 비저항값은 약 483~299 $\mu\Omega\text{cm}$ 로 감소함을 볼 수 있다. 이것은 다수의 격자결함이 존재하는 박막에 열처리 온도가 증가함에 따라 원자재배열 및 응력 완화효과를 일으킴으로서 결정성이 향상되어 비저항이 감소한 것으로 판단된다.

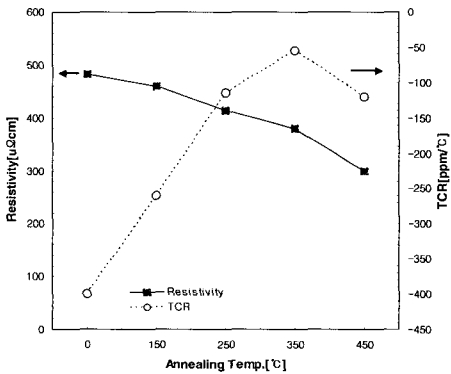


그림 3. CrOx 박막의 열처리 온도에 따른 비저항 및 TCR 변화 (산소분압 3.5×10^{-4} torr).

Fig. 3. Variation of TCR and resistivity of CrOx thin films according to annealing temperature (oxygen partial pressure 3.5×10^{-4} torr).

TCR의 경우는 열처리 온도가 증가함에 따라 -40 0~-120 ppm/°C로 변하는 것을 볼 수 있으며, 열처리 온도 350 °C에서 가장 낮은 TCR값을 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 0에 가까운 값이 나타나는 것을 볼 수 있으며, 열처리 온도 450 °C 이상에서는 TCR값이 다시 negative값으로 증가함을 볼 수 있다.

그림 4는 CrOx 박막의 산소분압에 따른 X-ray 회절패턴을 나타낸 것이다. 증착된 CrOx 박막의 전기적 특성과 구조적 특성의 상관성을 이해하기 위해서 XRD분석을 하였다. XRD분석 결과에 따르면, 산소분압에 관계없이 Cr(110)피크와 Cr(200)피크가 관찰되었고, 산소분압이 증가함에 따라 Cr피크 강도의 감소와 결정성이 낮은 산화물로 결정화되어가는 것을 알 수 있다. 즉, 산소와의 반응성을 향상 시키면서 산화물의 생성율을 높이기 때문에 Cr피크의 감소를 야기시킨 것이라 사료된다. 6.5×10^{-4} torr 이상의 높은 산소분압에서 증착된 CrOx 박막의 XRD 결과에서는 결정피크치가 없는 비정질에 가까운 결과가 나타났다. 이러한 현상들은 특정산소분압 이상에서는 산소와의 반응이 증가되어 oxide 생성이 활발해 짐에 따라 크롬입자들의 성장을 제한하는 효과를 가져온 것으로 보인다.

그림 5는 CrOx 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.

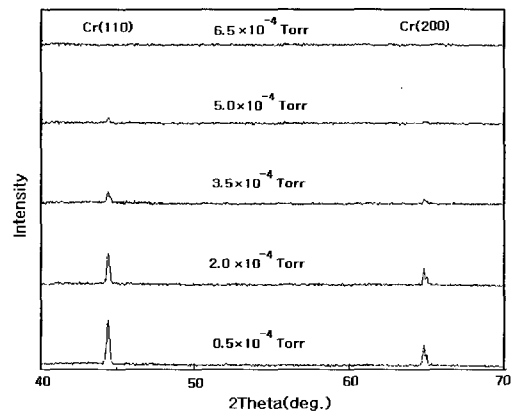
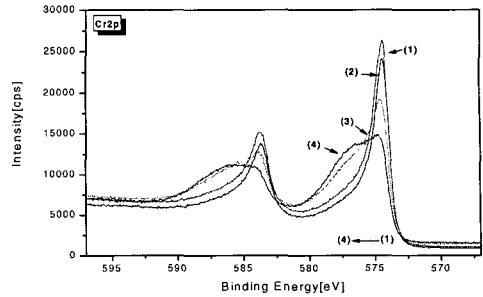


그림 4. CrOx 박막의 산소분압에 따른 XRD패턴.
Fig. 4. XRD patterns of CrOx thin films according to oxygen partial pressure.

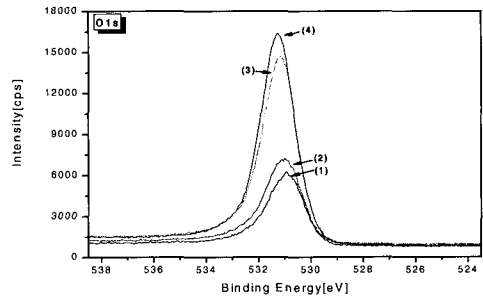
그리고, 산소분압 3.5×10^{-4} torr 이하에서는 입자크기에 관계없이 불균일한 가느다란 입자를 형성하고 있으며, 그 이상에서는 입자 크기가 감소하면서 조밀하고 뚜렷한 결정립이 이루어지는 것을 알 수 있다. 이러한 산화물박막의 미세구조를 가지는 박막은 금속입자와 산소입자간의 간섭이 그 전기적 특성에 큰 영향을 미치며, 3.5×10^{-4} torr에서 상당히 높은 비저항값과 0에 가까운 TCR값을 가지게 된다[5].

그림 6은 증착된 시험편표면의 화학적 조성을 분석한 XPS Cr2p spectra와 O1s spectra결과를 나타낸 것으로 산소분압이 증가함에 따라 (a)에서 처럼 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.

그림 7은 CrOx 박막의 산소분압에 따른 O/Cr의 비율을 나타낸 것이다. 산소분압이 증가함에 따라 크롬과 산소의 성분비율(O/Cr)은 0.15~3.1로 변화하였으며, 박막 내의 조성이 산소분압이 증가함으로써 비정질의 산화물과 아주 미세한 금속 크롬이 혼재하고 박막을 형성하였다.



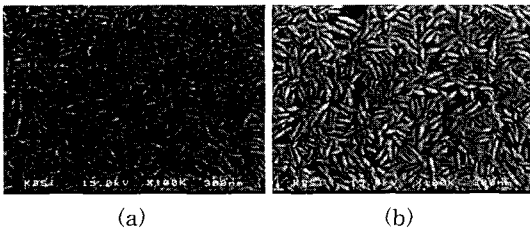
(a)



(b)

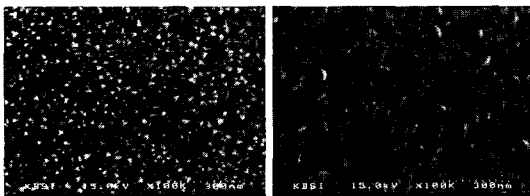
그림 6. CrOx 박막의 산소분압에 따른 (a) Cr2p (b) O1s XPS spectra ; (1) 0.5 (2) 2 (3) 3.5 (4) 5×10^{-4} torr (열처리온도 350℃, 1hr).

Fig. 6. XPS spectra of (a) Cr2p (b) O1s according to oxygen partial pressure of CrOx thin film (1) 0.5 (2) 2 (3) 3.5 (4) 5×10^{-4} torr (annealing temperature 350℃, 1 hr).



(a)

(b)



(c)

(d)

그림 5. 산소분압에 따른 CrOx 박막의 SEM 사진; (a) 0.5 (b) 2 (c) 3.5 (d) 5×10^{-4} torr (열처리온도 350℃, 1 hr).

Fig. 5. SEM images of CrOx thin films according to oxygen partial pressure; (a) 0.5 (b) 2 (c) 3.5 (d) 5×10^{-4} torr (annealing temperature 350℃, 1 hr).

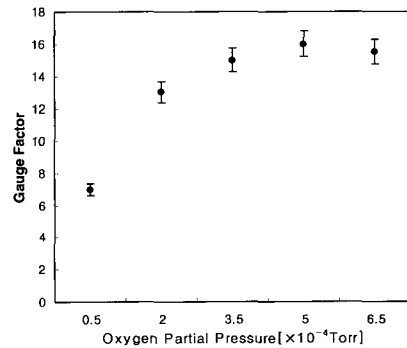


그림 7. CrOx 박막의 산소분압에 따른 O/Cr 비.
Fig. 7. Ratio of O/Cr according to oxygen partial pressure of CrOx thin film.

그림 8은 열처리 온도에 따른 CrOx 박막의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 열처리 온도가 0~350 °C까지는 균일한 결정립이 비슷하게 나타났으며, 350 °C에서 약간 더 뚜렷한 결정립을 보였다. 그리고, 450 °C 이상에서는 결정립이 뭉쳐져 감을 볼 수 있다. 열처리에 의해 박막의 전기적으로 불안한 상태나 구조적으로 갈라진 틈 사이가 밀착 됨에 의해 CrOx 박막의 비저항값 및 TCR값이 안정된 값을 얻었으며, 이러한 산화물박막의 미세구조를 가지는 박막은 금속입자와 산소입자간의 간섭이 그 전기적 특성에 큰 영향을 미치며, 산화물의 면간 경계에 존재하는 금속함유물간의 전기적 터널링에 의한 전도 메커니즘에 의하여 그 전기적 특성은 상당히 높은 비저항값과 0에 가까운 TCR 값을 가지게 된 것으로 판단된다[5].

그림 9는 최적 조건에서의 레이저를 이용한 미세저항가공에 의해 10 KΩ CrOx 박막 저항체를 제작하여 온도에 따른 저항변화율을 나타낸 것이다. 0 °C에서 100 °C까지의 TCR값은 약 -55 ppm/°C을 나타내었으며, 200 °C도 거의 일정한 변화율을 유지하였다.

그림 10은 최적 조건에서의 10 KΩ CrOx 박막 저항의 200 °C에서 장시간 저항값을 측정 한 것이다. 30일 동안 측정 한 값으로 저항변화율이 약 0.005 %미만의 안정한 특성을 나타내었다.

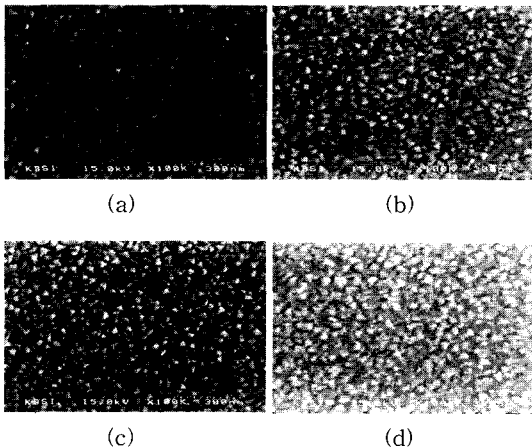


그림 8. 열처리 온도에 따른 CrOx 박막의 SEM 사진; a) 150 °C b) 250 °C c) 350 °C d) 450 °C (산소분압 3.5×10^{-4} torr).

Fig. 8. SEM images of CrOx thin films according to annealing temperature; a) 150 °C b) 250 °C c) 350 °C d) 450 °C (oxygen partial pressure 3.5×10^{-4} torr).

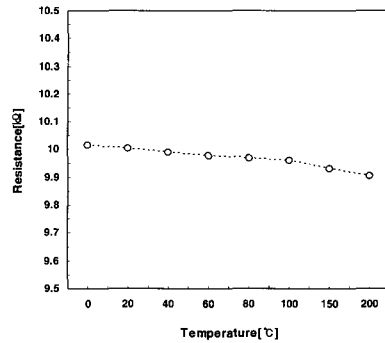


그림 9. CrOx 박막저항의 온도에 따른 저항값의 변화(산소분압 3.5×10^{-4} torr, 열처리온도 350 °C, 1 hr).

Fig. 9. Variation of resistance value according to temperature of CrOx thin film resistor(oxygen partial pressure 3.5×10^{-4} torr, annealing temperature 350 °C, 1 hr).

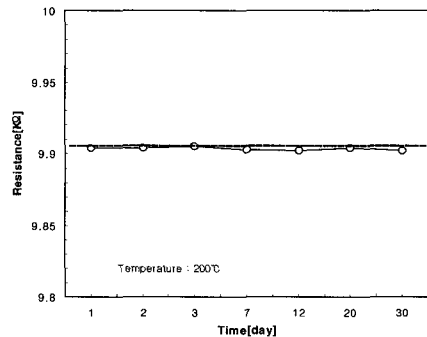


그림 10. CrOx 박막저항의 장기신뢰성(산소분압 3.5×10^{-4} torr, 열처리온도 350 °C, 1 hr).

Fig. 10. Long-term stability of CrOx thin film resistor(oxygen partial pressure 3.5×10^{-4} torr, annealing temperature 350 °C, 1 hr).

4. 결론

본 연구에서는 고온에서도 안정한 특성을 나타내는 고정밀 저항을 개발하기 위해 CrOx 박막의 증착 시의 산소분압 및 열처리 온도에 따른 물리적, 전기적 특성을 분석, 평가하였다. 또한, 최적 조건에서 제작된 고정밀 CrOx 박막형 저항체의 온도에 따른 저항변화율 및 장기적인 안정성을 분석·평가하였다. 분석 결과에서 CrOx 박막은 두께

2500 Å, 산소분압 3.5×10^{-4} torr, 열처리 조건 350 °C(1 hr)에서 가장 이상적인 값을 얻었다. 그리고, 이 조건에서 고정밀 CrOx 박막저항의 비저항은 $340 \mu\Omega\text{cm}$, TCR값은 약 $-55 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 이하였으며 200 °C에서 장시간 신뢰성 실험에서도 0.005 %이하의 저항변화율을 나타내었다. 따라서, 본 연구에서 제작된 CrOx 박막저항은 고온에서 우수한 특성을 나타내는 고정밀저항으로서 유용하게 응용될 수 있을 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] W. Bruckner, A. Heinrich, H. Schreiber, and H. Vinzelberg, "Degradation of CrSi(W)-O resistive films", Thin Solid Films, Vol. 214, No. 1, p. 24, 1992.
- [2] A. P. Bhatt, C. A. Luck, and D. M. Stevenson, "D. C. sputtering of Ni-Cr thin film resistors", Proc. of the 1984 International symp. on microelectronics, p. 374, 1984.
- [3] A. Belu-Marian, R. Manaila, G. Korony, C. Constantin, and A. Denenyi, "Electrical properties and structural defects of Ni-Cr thin films", Thin Solid Films, Vol. 139, No. 1, p. 15, 1986.
- [4] G. Nocerino and K. E. Singer, "The electrical and compositional structure of thin Ni-Cr films", Thin Solid Films, Vol. 57, No. 2, p. 343, 1979.
- [5] 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, No. 2, 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, No. 1, p. 75, 1997.
- [7] Y. Tanaka, T. Ikeda, and M. Kelly, "Structure and properties of $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{N}$ films prepared by reactive sputtering", Thin Solid Films, Vol. 240, No. 15, p. 238, 1991.
- [8] I. Ayerdi, E. Castano, A. Gracia, and F. J. Gracia, "Characterization of Tantalum Oxynitride Thin-Films as High-temperature

Strain Gauges", Sensor and Actuator A, 46, p. 218, 1995.

- [9] B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", 반도체출판사, p. 346, 1990.
- [10] 하홍주, 장두진, 조정수, 박정후, "IC용 초정밀 박막저항소자의 제조와 특성연구", 전기전자재료학회지, 8권, 1호, p. 13, 1995.