

논문 98-7-1-07

## 측온저항체 온도센서용 Pt-Co 합금박막의 증착과 특성에 관한 연구

정 귀 상\*, 노 상 수\*

## The Study on Deposition and Characteristics of Pt-Co Alloy Thin Films for RTD Temperature Sensors

Gwiy-Sang Chung\*, Sang-Soo Noh\*

## 요 약

마그네트론 코스퍼터링법으로 측온저항체 온도센서용 Pt-Co 합금박막을  $Al_2O_3$  기판위에 증착시켰다. Lift-off 방법을 이용하여  $Al_2O_3$  기판위에 Pt-Co 합금박막 저항체를 만들었으며, 인가전력, 진공도, 열처리 온도 및 시간에 따른 합금박막의 물리적, 전기적 특성을 조사하였다. 열처리 온도, 시간이 증가할수록 박막의 비저항 및 면저항이 감소하였다. 인가전력 Pt :  $4.4 \text{ W/cm}^2$ , Co :  $6.91 \text{ W/cm}^2$ , 진공도 10 mTorr,  $800^\circ\text{C}$ , 60분간 열처리를 행한 Pt-Co 합금박막의 비저항 및 면저항은 각각  $15 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ,  $0.5 \Omega/\square$ 이었다. 그리고 25 ~  $600^\circ\text{C}$ 의 온도범위에서 3000Å 두께를 가지는 Pt-Co 합금박막의 저항온도계수는  $3740 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$ 로 측정되었다. 이러한 결과로 Pt-Co 합금박막은 측온저항체 온도센서로서의 가능성을 확인하였다.

## Abstract

Platinum-Cobalt alloy thin films were deposited on  $Al_2O_3$  substrate by magnetron cosputtering for RTD temperature sensors. We made Pt-Co alloy resistance patterns on the  $Al_2O_3$  substrate by lift-off method and investigated the physical and electrical characteristics of these films under various conditions, the input power, working vacuum, annealing temperature and time, and also after annealing these films. The resistivity and sheet resistivity of these films were decreased with increasing the annealing temperature. At input power of Pt :  $4.4 \text{ W/cm}^2$ , Co :  $6.91 \text{ W/cm}^2$ , working vacuum of 10 mTorr and annealing conditions of  $800^\circ\text{C}$  and 60 min, the resistivity and sheet resistivity of Pt-Co thin films was  $15 \mu\Omega \cdot \text{cm}$  and  $0.5 \Omega/\square$ , respectively and the TCR value of Pt-Co alloy thin films with thickness of 3000Å were  $3740 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  in the temperature range of 25~ $600^\circ\text{C}$ . These results indicate that Pt-Co alloy thin films have potentiality for the RTD temperature sensors.

## 1. 서 론

\* 동서대학교 전자기계공학부 (Div. of Electronic and Mechanical Eng., Dongseo University)

※ 본 연구는 한국과학재단 연구비(과제번호 : 95-2-08-01-01-3) 지원에 의해 수행된 연구임  
<접수일자 : 1997년 10월 8일>

온도라고 불리우는 물리량은 물질이 갖는 여러 가지 열역학적 성질중에서 열에너지 포텐셜의 척도라고 할 수 있다. 어떤 물질의 이 포텐셜은 그 물질의 종류, 구조 또는 외부환경에 따라 달라지므로, 그 온도를 감지한다는 것은 어떤 물질의 성질이나 놓인 환경을 측정

하는 것과 같다. 온도는 모든 물질이 갖는 공통된 특성이지만 특히 정해진 일정량의 에너지 입출력에 따라 감응하는 온도변화는 각 물질마다 다르다. 이러한 성질을 보면 온도 그 자체보다는 그 변화량의 측정이 물질의 연구에 더 의미가 있다고 할 수 있다. 온도는 모든 물질이 갖는 성질중에서 측정이 용이한 편에 속하기 때문에 온도측정에 쓰이는 온도센서는 기초과학적 연구에서부터 응용연구에 이르기까지 또는 일상생활에서는 초보적인 이용에서부터 고도의 복합기술에 이르기까지에 다양한 용도를 갖는다. 최근 자동차 및 메카트로닉스 산업분야에 고정밀, 고성능, 소형, 고감도 온도센서가 절실히 요구되고 있다. 특히, 온도센서는 측정원리에 따라 써미스터(thermistor), 열전대(thermocouple), 반도체형, 축온저항체(RTD : Resistance Thermometer Devices)등 여러종류가 현재 널리 사용되고 있다. 온도에 따른 금속의 전기저항 변화를 측정함으로써 온도를 측정하는 축온저항체는 호환성, 안정성, 감도, 선형성 그리고 사용가능한 온도범위가 넓어 온도센서로 적합하지만, 소형화가 어렵고 기계적 충격이나 진동에 약하며 고가라는 단점이 있다.<sup>[1-2]</sup> 특히, Pt-RTD는 저항의 온도계수가 크고 직선성이 우수하며, 넓은 온도범위에서도 안정하다. 그러나 일반적으로 순수한 Pt를 사용한 축온저항체는  $-200^{\circ}\text{C}$  이하의 극저온과  $600^{\circ}\text{C}$  이상의 온도에서 급격히 감도가 저하되고, 큰 저항값을 갖는 Pt-RTD 제작이 곤란하여 시스템 자체의 구성이 복잡하다. 미량의 불순물이 첨가된 각종 합금은 단위 면적당 큰 저항값을 가짐으로써 시스템의 구성이 간단하고, 소형, 경량, 고분해 능력을 갖으며, 재현성이 좋고, 출력특성이 뛰어나기 때문에 합금을 이용한 광대역용 축온저항체 온도센서에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>[3]</sup> 한편, Pt-Co 합금박막은 순수한 Pt 물질에 Co를 첨가시킴으로써 높은 비저항 특성을 가지기 때문에 소자의 소형화가 가능할 것이고,  $-200^{\circ}\text{C}$  이하의 극저온과  $600^{\circ}\text{C}$  이상의 온도에서 급격히 감도가 저하되는 Pt-RTD의 단점을 보완할 수 있으며, 또한 큰 저항변화율에 따라 미세한 온도변화의 측정이 가능할 것이다.

따라서, 본 연구에서는 박막형 축온저항체 온도센서를 개발하기 위한 선행연구로써 마그네트론 코스퍼터링법에 의한 Pt-Co 합금박막의 증착조건(입력 Power, Ar 가스압력) 및 열처리 조건(온도, 시간)에 따른 박막의 물리적, 전기적 특성을 각각 분석·평가하였다. 그

리고 Pt-Co 합금박막의 저항체를 제작하여 열처리 조건과 Co 첨가량에 따른 저항온도계수(TCR : temperature coefficient of resistance)를 Pt 박막과 비교·분석하였다.

## II. 실험 방법

본 실험에서는 99.99% 고순도 Pt, Co 타겟을 사용하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$ (알루미나) 기판위에 마그네트론 코스퍼터링법으로 Pt-Co 합금박막을 증착시켰다. 기판과 타겟의 거리는 4.5cm이고, 99.99% 고순도 Ar 가스를 사용했으며, 양호한 박막을 얻기 위해  $1 \times 10^{-6}$ Torr 이하까지 초기진공을 만든 후 Ar 가스를 주입하여 플라즈마를 발생시켰다. 본 스퍼터링전에 예비 스퍼터를 하여 타겟표면의 산화 및 오염물질을 제거하여 잔류가스의 방출 및 플라즈마를 안정시켰다. 증착 및 고온 열처리 조건에 따른 Pt-Co 합금박막의 면저항과 두께는 four point probe와 단차측정계를 각각 사용하여 측정했으며, XRD(X-Ray Diffraction)와 SEM(Scanning Electron Microscope)을 사용하여 합금박막의 결정질과 미세표면구조를 각각 분석하였다. 또한 Pt와 Co의 조성비를 분석하기 위해서 EDS (Electron Diffraction X-Spectra)를 이용하여 박막에 첨가된 Co 첨가량을 관찰하였다. Pt-Co 합금박막의 TCR값을 평가하기위해 lift-off 방법으로 저항체패턴을 제작한 후, Silver epoxy로 W-wire를 bonding하여 항온항습조 내에서  $25 \sim 600^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 측정하였다.

## III. 결과 및 고찰

### 3.1 증착조건에 따른 박막의 특성분석

본 실험에서는 four-point probe로 Pt-Co 합금박막의 면저항을 측정한 후, 박막의 두께를 곱하여 비저항을 구하였다.

증착시 흡착되는 입자의 surface mobility를 증가시키면 물리적, 전기적으로 양호한 특성을 갖는 박막을 얻을 수 있다. surface mobility는 기판온도, 입력 power 증가에 따른 입사 입자의 운동에너지 증가 및 적당한 Ar 가스압력등에 의해서 증가된다.<sup>[4]</sup> 그러나 지나치게 큰 운동에너지를 갖고 입자가 입사되는 경우에는 입자가 기판에 resputtering되기 때문에 오히려 surface mobility는 감소하게 된다.

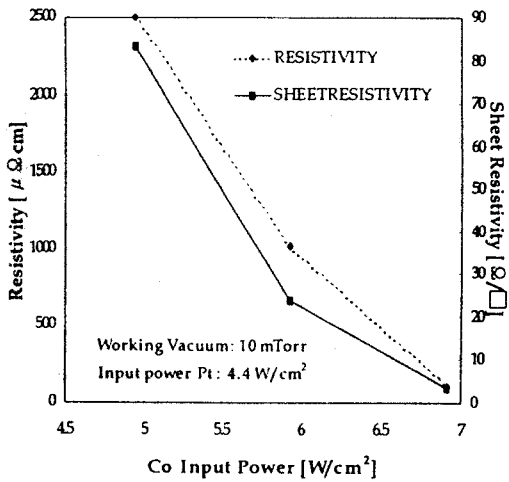


그림 1. Co 입력 power에 따른 Pt-Co 합금박막의 비저항 및 면저항 변화.

Fig. 1. Variations of the resistivity and sheet resistivity of Pt-Co alloy thin films deposited with increasing Co input power.

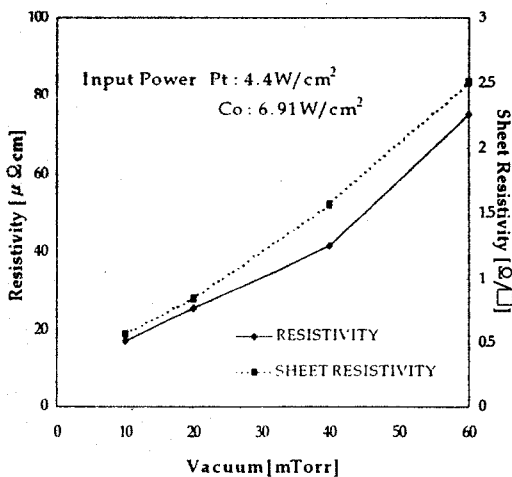


그림 2. 진공도에 따른 Pt-Co 합금박막의 비저항 및 면저항 변화.

Fig. 2. Variations of the resistivity and sheet resistivity of Pt-Co alloy thin films deposited with increasing working vacuum.

그림 1은 Pt 입력 power를 4.4 W/cm<sup>2</sup>로 고정한 경우, Co 입력 power에 따른 Pt-Co 합금박막의 비저항 및 면저항 변화를 나타낸 것이다. Co 입력 power가

4.94 W/cm<sup>2</sup>에서 2499.90 μΩ·cm(83.33Ω/□)인 Pt-Co 합금박막의 비저항(면저항)이 6.91 W/cm<sup>2</sup>에서는 입사 입자의 surface mobility의 증가로 인하여 101.52 μΩ·cm(3.384Ω/□)로 감소하여 전기적으로 안정된 박막을 얻을 수 있었다.

그림 2는 Ar 가스압력에 따른 비저항 및 면저항의 변화를 나타낸 것이다. Ar 가스압력이 낮은 진공도의 경우 스퍼터링에 참여하는 Ar 이온의 수가 줄어들어 인한 불안한 플라즈마 현상으로 박막의 전기적 특성이 저하되었으며, 반면에 지나치게 Ar 가스압력이 높은 경우에 스퍼터링에 참가하는 Ar 이온이 증가하여 타켓으로 떨어져 나온 입자들은 산란(scattering)되어 상실되거나 혹은 기관까지 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.<sup>[4]</sup>

본 실험에서는 10 mTorr에서 비저항값이 17 μΩ·cm인 양호한 전기적 특성의 박막을 얻을 수 있었으며, 그 외의 저진공에서는 비저항값이 75.3 μΩ·cm로써 상당히 증가되어 전기적 특성이 저하 되었다.

따라서, 진공도 : 10 mTorr, 입력 power Pt : 4.4 W/cm<sup>2</sup>, Co : 6.91 W/cm<sup>2</sup>에서 최적의 전기적 특성을 갖는 Pt-Co 합금박막을 얻을 수 있었다.<sup>[5]</sup>

### 3.2 열처리 조건에 따른 박막의 특성 분석

본 실험에서 Pt-Co 합금박막의 결정화를 위한 후열 처리는 quartz tube furnace를 이용하여 N<sub>2</sub> 분위기에서 행해졌다. 얇은 금속박막은 내부에 많은 구조적 결함이나 결정입계가 존재하여 전자가 산란되고 또한 박막표면 자체도 산란의 커다란 영향이 되어 전기적으로 불안한 구조를 갖게 되는데, 열처리를 함으로써 전기적으로 불안한 상태나 구조적으로 갈라진 틈 사이가 밀착되어 비틀림들이 줄어들고 결정립 크기가 커짐에 따라 단결정 성장을 촉진시켜 전기적으로 안정된 박막을 얻을 수 있다.<sup>[6, 7]</sup>

그림 3은 진공도 : 10mTorr, 입력 power Pt : 4.4 W/cm<sup>2</sup>, Co : 6.91 W/cm<sup>2</sup>에서 3000Å 두께로 Pt-Co 합금박막을 증착한 후, 600~800°C에서 각각 60분간 열처리한 Pt-Co 합금박막의 비저항 및 면저항의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 박막 내부의 여러 구조적 결함들이 줄어들고 결정립이 커짐에

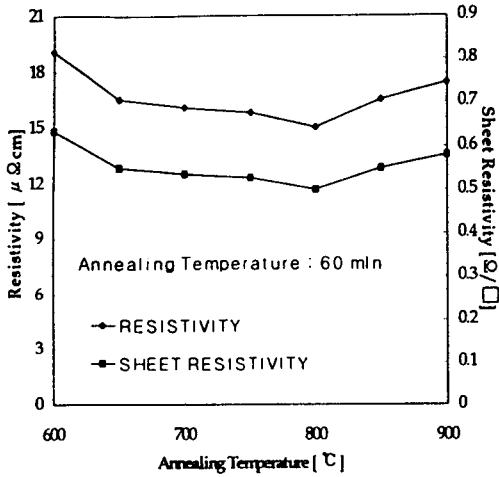


그림 3. 열처리 온도에 따른 Pt-Co 합금박막의 비저항 및 면저항 변화.

Fig. 3. Variations of the resistivity and sheet resistivity of Pt-Co alloy thin films deposited with increasing annealing temperature (annealing time : 60 min).

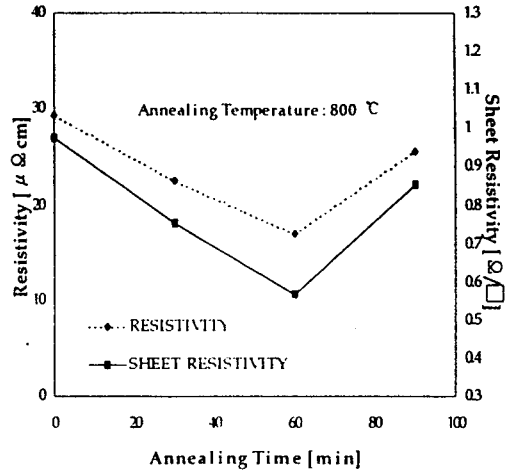


그림 4. 800°C에서 열처리 시간에 따른 Pt-Co 합금박막의 비저항 및 면저항 변화.

Fig. 4. Variations of the resistivity and sheet resistivity of Pt-Co alloy thin films deposited with increasing annealing time at 800°C.

따라 박막의 비저항 및 면저항의 특성이 개선됨을 알 수 있다. 하지만, 900°C에서는 비저항값이 상당히 증가되어 박막의 특성이 저하됨을 알 수 있었다.

그림 4는 그림 3에서와 같은 증착조건에서 Pt-Co 합금박막을 증착한 후 800°C에서 열처리 시간에 따른 박막의 비저항 및 면저항의 변화를 나타낸 것이다. 열처리 시간이 증가할수록 결정립의 크기가 증가되어 단결정 성장이 촉진됨에 따라 비저항 및 면저항이 감소되고 있음을 알 수 있다. 그러나 800°C, 90분에서 열처리된 박막의 경우 결정립의 성장에 따른 부분적 island 형성에 의해 비저항과 면저항이 다소 증가되었음을 알 수 있다.

그림 5는 최적 증착조건하에서 증착된 3000Å 두께의 Pt-Co 합금박막의 열처리전 및 각각 700°C, 800°C, 900°C에서 60분간 열처리를 거친 박막의 미세표면상태를 나타낸 SEM 사진이다. 열처리 온도를 증가함에 따라 선명한 입자들의 경계가 부드러워져 전기적으로 불안한 상태나 구조적으로 갈라진 틈 사이가 밀착됨을 볼 수 있고, 열처리 온도가 증가할수록 그 특성이 더욱 두드러져 800°C, 60분 열처리 조건에서 결정립이 완전히 뭉쳐져서 물리적, 전기적으로 상당히 양호한 Pt-Co 합금박막을 얻을 수 있었다. 그러나, 그림 5(d)에서 알

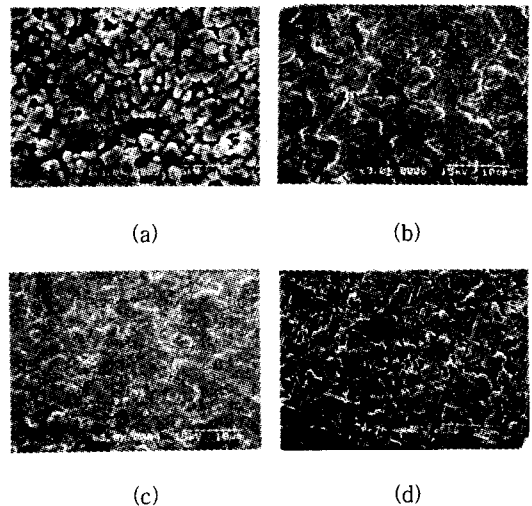


그림 5. (a) 열처리를 하지 않은, (b) 700°C, (c) 800°C, (d) 900°C에서 60분간 열처리를 거친 Pt-Co 합금박막의 SEM 표면 사진.

Fig. 5. SEM surface morphology pictures of Pt-Co alloy thin films (a) without annealing, with annealing at (b) 700°C, (c) 800°C and (d) 900°C of annealing temperature for 60 min.

수 있듯이 900°C 이상의 열처리 온도에서는 결정립의 성장에 따른 부분적인 island 형성과 기판위에 막이 없는 부분, 즉 hole의 크기가 생성되고 조금씩 커짐으로 인해서 박막의 특성이 저하됨을 알 수 있었다.

그림 6은 3000 Å 두께로 증착된 Pt-Co 합금박막의 열처리에 따른 박막의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 열처리를 하기전의 경우, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 기판위에 증착된 박막은 Pt의 회절 피크가 2θ = 39.5° 부근에서 나타났으며, Co의 회절 피크는 2θ = 46.5° 부근에서 나타났었다. 그리고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분이 2θ = 43°, 55°, 77° 부근에서 각각 나타남을 알 수 있었다. 열처리를 함으로써 Pt, Co의 회절 피크치를 제외한 잔여 피크들은 사라지고, 결정회절각 변화가 거의 관찰되지 않았으며, 회절 강도가 증가됨에 따라 박막의 결정성이 개선됨을 알 수 있었다. 또한 800°C까지 열처리 온도를 증가함에 따라 Pt의 피크치가 두드러졌으며, 부분 첨가되었던 Co 성분도 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 자료 분석결과 관찰됨을 알 수 있었다. 한편, 900°C 이상의 열처리 온도에서는 열처리함으로써 사라진 잔여 피크치들이 다시 나타났고, JCPDS 자료 분석결과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 성분의 회절 피크가 2θ = 35°, 43°, 57.5°, 77° 부근에서 각각 관찰됨에 따라, 기판에 막이 없는 island가 형성되어 박막의 특성이 오히려 저하됨을 알 수 있었다.

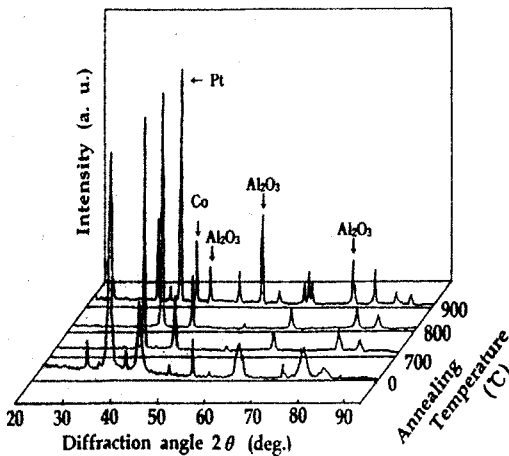


그림 6. 열처리 온도에 따른 Pt-Co 합금박막의 XRD 회절 패턴.

Fig. 6. XRD patterns of Pt-Co alloy thin films with annealing temperature.

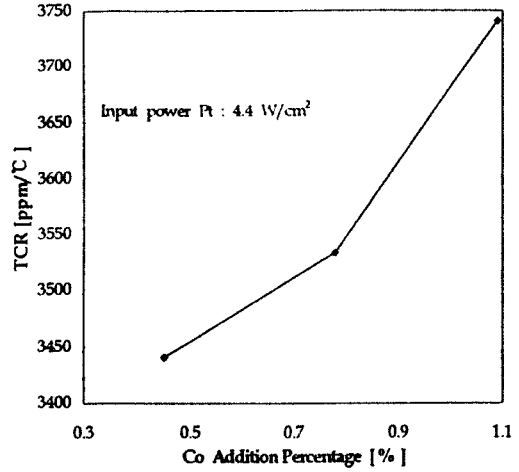


그림 7. Co 첨가량에 따른 Pt-Co 합금박막 저항체의 TCR 변화.

Fig. 7. Variation of the TCR of Pt-Co alloy thin films RTD with increasing Co addition percentage.

그림 7은 EDS로 Pt와 Co의 조성비를 분석한 결과, Co 첨가량에 따른 Pt-Co 합금박막 저항체의 TCR 변화를 나타낸 것이다. Co 첨가량이 증가할수록 전기적으로 안정한 박막이 형성되어 TCR값이 더욱 증가되고 있음을 알 수 있다.

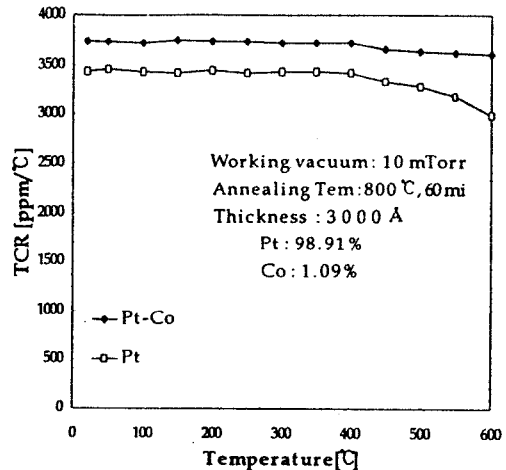


그림 8. Pt-Co 합금박막과 Pt 박막의 TCR 변화.

Fig. 8. Variation of the TCR of Pt-Co alloy thin films RTD and Pt RTD.

그림 8은 열처리조건 800°C, 60분에서 3000Å으로 증착된 Pt-Co 합금박막과 Pt 박막 저항체의 TCR값을 25~600°C의 온도범위로 측정하여 각각 나타낸 것이다. Pt-Co 합금박막의 TCR값( $\approx 3740$  ppm/°C)은 Pt 박막의 TCR값( $\approx 3440$  ppm/°C)보다 상당히 큼을 알 수 있고, 온도에 따른 저항변화를 역시 Pt 박막보다 Pt-Co 합금박막의 저항변화율이 보다 양호한 선형적 특성을 나타내고 있다. 한편 얇은 금속박막은 내부에 많은 구조적 결함이나 결정입계가 존재해서 전자가 산란되고 또한 박막표면 자체도 산란의 커다란 영향이 되므로 금속의 bulk 특성과 다른 값을 보이게 된다. 백금의 경우 bulk 특성을 나타내는 최소 두께는 1 $\mu$ m 정도로 알려져 있는데<sup>[8]</sup> 박막의 두께가 증가할수록 TCR값이 급격히 증가하다가 1 $\mu$ m 이상에서 일정하게 나타남으로써,<sup>[2]</sup> Pt-Co 합금박막을 1 $\mu$ m 이상의 두께로 증착한다면 더욱 높은 TCR값을 갖을 것으로 사료된다.

#### IV. 결 론

본 연구에서는 Pt-Co 합금박막을 99.99% 고순도 Pt, Co 타겟을 이용하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>기판위에 마그네트론 코스퍼팅법으로 증착하여 입력 power, Ar 가스압력, 증착후 열처리에 따른 전기적, 물리적 특성을 단차측정계, four-point probe, SEM 및 XRD 그리고 EDS를 이용하여 분석하였다. 증착된 Pt-Co 합금박막은 진공도 10mTorr, 입력 power Pt : 4.4 W/cm<sup>2</sup>, Co : 6.91 W/cm<sup>2</sup>의 증착조건에서 전기적으로 안정된 특성을 나타내었다. SEM 및 XRD를 이용한 열처리 효과 분석에서 열처리 온도가 증가할수록 Pt-Co 합금박막의 물리적, 전기적 특성이 개선되었으며, 열처리 조건 : 800°C, 60분에서 가장 안정된 특성을 갖는 박막을 얻을 수 있었다. Lift-off 방법에 의해서 제작된 Pt-Co 합금박막의 TCR값은 Co 첨가량이 증가할수록 TCR값이 증가했으며, 기존의 Pt 박막보다 양호한 선형적 출력특성과 높은 감도특성, 그리고 높은 TCR값을 얻을 수 있었다.

따라서, 본 연구를 통하여 Pt-Co 합금박막을 이용한 소형, 경량, 고분해 능력을 갖는 축온저항체 온도센서로서의 가능성을 확인하였다.

#### 참 고 문 헌

- [1] G. C. M Meijier and C. H. Voorwinder, "A Novel BiCMOS Signal Processor for Pt-100 Temperature Sensors with Microcontroller Interfacing", *Sensors and Actuators, A*, 25, pp. 613-620, 1991.
- [2] G. S. Chung and S. S. Noh, "The Study on Characteristics of Platinum Thin Film RTD Temperature Sensors with Annealing Conditions", *Korean Sensors Society*, vol. 6, no. 2, pp. 81-86, 1997.
- [3] T. Shiratori, K. Mistsui, K. Yangishawa and S. Kobayasi, "Temperature its Measurement and Control in Science and Industry 5", Schooley, J. F.(ed) ; New York : American Institute of Physics, Part 1, pp. 839-843, 1982.
- [4] K. Wasa, "Handbook of Sputter Deposition Technology", Noyes Publications, pp. 10-19, 1992.
- [5] S. Y. Kim, S. S. Noh, Y. K. Choi and G. S. Chung, "The Study on Formation of Pt-Co Alloy Thin Films for RTD Temperature Sensors", *KIEE '97 Summer Conferance*, 8, pp. 1485-1487, 1997.
- [6] H. Yongde, C. Lujin, L. Hong and G. Shuping, "NTC Thermally Sensitive Powder Materials for Thick-Film Thermistors", *Sensors and Actuators A*, 35, pp. 269-272, 1993.
- [7] P. Ciureanu, "Thin Film Resistive Sensors", *Institute of Physics Publishing*, pp. 214-252, 1991.
- [8] R. D. Baxter and P. J. Freud, "Thin Film Resistance Thermometer Device with a Predetermined Temperature Coefficient of Resistance and Its Method of Manufacture", USA patent no. 4375056, 1980.

#### 著 者 紹 介

정 귀 상

『센서학회지 제1권 제1호』 논문 92-16, p. 131 참조  
현재 동서대학교 전자기계공학부 교수

노 상 수

『센서학회지 제6권 제2호』 논문 97-6-2-01, p. 6 참조  
현재 동서대학교 대학원 전자공학과 석사과정.