

# 酸化クロム薄膜による 受圧管一体型圧力センサの作製

## *CrOx Thin Film Pressure Sensor Prepared on the Stainless Steel Diaphragm*

鈴木 義彦\*      竹中 宏\*\*\*

*Yoshihiko Suzuki      Hiroshi Takenaka*

野坂 俊紀\*      小川 倉一\*\*

*Toshiki Nosaka      Souichi Ogawa*

(1993年11月2日 受理)

The pressure sensor with high gauge factor, high resistance and low temperature coefficient of the resistance was prepared directly on the SUS diaphragm. This sensor was made of Cr oxide thin films prepared by DC sputtering method with oxygen.

The piezo-resistance of the CrOx thin films was investigated. It has been found that the sensor characteristics are dependent upon the deposition conditions, such as oxygen partial pressure, DC power and substrate temperature. Higher substrate temperature was needed for high gauge factor. The piezo-resistance becomes large according to the oxygen pressure. The maximum value of  $\Delta R/R=1.2 \times 10^{-3}$ , comparable to Si crystal sensors, was obtained. At this condition, TCR is very small to be 50ppm. The output signal is linear to the pressure.

### 1. はじめに

近年半導体Si単結晶の歪抵抗変化を利用した拡散型センサが普及してきた。これは感度が高い、温度依存性がモノリシックに作製したICによって補正できる、ICプロセスで小型センサを大量に作製できるので比較的安価であるなどの長所がある<sup>1)</sup>。しかしこのセンサを500kg/cm<sup>2</sup>程度の高圧力用として利用する場合、センサ部であるSiと流体圧力をセンサに導入する支持台との接続部で剥離を生ずるなどの問題がある。

高圧用という観点で現在の圧力センサについて検討すると以下の様に考えられる。

圧力センサは測定圧力とバランスする受圧装置の変位量を読みとる“変位式”と、圧力によってセンサ材料に誘起された“歪”による物性変化を電気信号として読み

とる“ひずみ式”に大別できる。変位式はブルドン管、ベローズ、ダイアフラム等の変位を読みとるタイプで、高圧力の測定に適しているが、装置が大きくなり、センサを小型にしたいという要求に合致しない。

一方ひずみ式では、ダイアフラムの変形をひずみセンサを利用して測定するものが主流で、小型センサが可能である。歪抵抗を測定しているため測定回路が簡単という特徴を持っている。感度が高いので近年広く利用されている半導体Siによる圧力センサはセンサと受圧管の接合部分が高圧力に耐えることが困難である。金属歪ゲージ(センサ)をダイアフラム(受圧部)に張り合わせたタイプは高圧センサに適しており、比較的溫度依存性が少ないが、出力が小さく、センサとダイアフラムの接着状態が素子特性に大きな影響を与えるので、同じ特性を備えた素子作製が困難である。

そこで支持台に直接センサを作製して、接着部分を省略すれば素子の再現性は向上し、小型、低消費電力センサが期待できる。ステンレス支持台に直接歪センサを作製するためには、薄膜の歪センサが必要である。最近で

\* 材料技術部 電子デバイス研究室

\*\* 材料技術部

\*\*\* 日本リニアックス株式会社

はアモルファスSi (あるいはマイクロクリスタリンSi) 薄膜による圧力センサが開発されている<sup>2)</sup>。このセンサはゲージファクター (抵抗の歪による変化) が大きく、比抵抗も高いのでセンサとして適しているが、アモルファスSiは抵抗の温度係数が大きいという欠点がある。またアモルファスSi系センサはシランガスを利用してプラズマCVDあるいは光CVDによって作製する必要があるが、シランガス利用設備が整っていない事業所での作製は不可能であり、またその使用に当たっては厳重な注意が必要である。

高周波マグネトロンスパッタ法でアモルファスSiを作製する場合はシランガスを利用しないので、上記の事業所にとって有効な作製法と考えられるが、この方法で成膜したa-Si膜では、我々の実験でも十分なゲージファクターが得られなかった。

金属のように抵抗温度係数(TCR)が比較的小さくて、Siのようにゲージファクターが大きく、また抵抗も大きな薄膜材料が最も望ましい。半導体はゲージファクターが大きく、また比抵抗も金属に比べて大きい。TCRも負の値で大きい。一方金属は抵抗、歪抵抗率が小さく、TCRは正の値で小さい。金属酸化物は作製条件によって金属から半導体、絶縁体まで、電気的特性を変化させることが出来るので、金属酸化物半導体が上記の条件を満足するセンサとして利用できないかと考えた。Crは金属の中で比較的ゲージファクターが大きいといわれている<sup>3)</sup>のでCr酸化物によって圧力センサを作製した。

本報告ではCr及びCr酸化物薄膜の作製条件と歪抵抗の関係について述べ、圧力センサとしての可能性について検討する。またこの薄膜による受圧管一体型センサの特性について述べる。

## 2. 実験方法

Cr及びCrOx薄膜は金属Crをターゲット(99.99%)とする直流(DC)スパッタ法により作製した。作製条件を表1に示す。Arガスと共に酸素ガスを導入し、全圧 $6 \times 10^{-3}$ Torrで成膜した。Arガスでプレスパッタを15分程度

表1 薄膜作製条件  
The deposition conditions.

Ar ガス分圧 (Torr)	$5 \times 10^{-3} \sim 6 \times 10^{-3}$
O <sub>2</sub> ガス分圧 (Torr)	$1 \times 10^{-3} \sim 0$
全 圧 (Torr)	$6 \times 10^{-3}$
タ ー ゲ ャ ッ ト 材 料	Cr (99.99%)
電 力 (W)	80 160 240
印 加 電 圧 (V)	270 320 370
電 流 (mA)	300 500 650
基 板 材 料	SUS316, Si
基 板 温 度 (°C)	室温 及び 350
膜 厚 (nm)	150~200

行い、ターゲット表面を清浄状態にした後、さらに酸素ガスをCrOx成膜時と同じ分圧だけ導入して、成膜時と同じ条件で10分程度プレスパッタした後成膜した。これは酸素雰囲気中でスパッタするとターゲット表面の酸化状態が時間と共に清浄面と異なってくるので、ターゲット表面の状態を成膜時の定状的な酸化状態にして成膜時に膜組成が変化しないようにするためである。本実験では基本特性を測定するために $10 \times 10 \times 1$  mmのSUS316にSiO<sub>2</sub>膜を500nm程度成膜し、基板として使用した。作製した膜の結晶構造はX線回折により評価した。比抵抗は4端子法により測定し、圧力による抵抗の変化は日本リニアックス社で通常に圧力センサ校正に使用している、油圧によってダイアフラムに圧力を加えるタイプの装置で測定した。

本来はゲージファクターを測定すべきであるが、ゲージファクターGは、 $G = (\Delta R/R) / (\Delta l/l)$  で表わすことが出来、この測定には圧力を加えたとき測定試料の長さの伸び率 $\Delta l/l$ を測定しなければならない。しかし、この測定を行うことが出来なかったため、本実験では成膜する基板のサイズ、材質及び測定圧力を統一して、圧力による抵抗変化率( $\Delta R/R$ )を測定すれば、センサとしての性能を比較できるので、試料、および測定条件を統一して圧力による抵抗変化率を測定した。測定圧力は $5 \text{ kg/cm}^2$ と一定にした。

## 3. 結果と考察

図1にCr薄膜の抵抗の圧力変化率( $\Delta R/R$ )と基板温度との関係を示す。ここで $\Delta R/R$ は歪抵抗の変化を意味

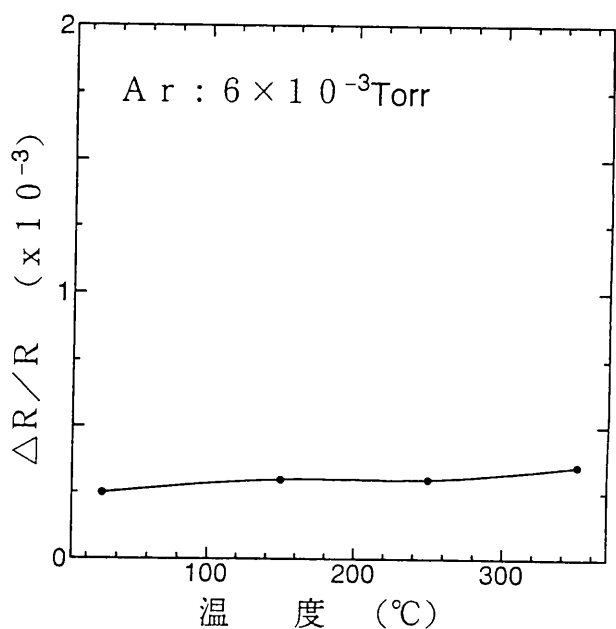


図1 Cr薄膜における抵抗の圧力変化率( $\Delta R/R$ )の基板温度依存性

Temperature dependence of the Cr thin film resistance change by the pressure.

しており、 $\Delta R$ は測定圧力 $5 \text{ kg/cm}^2$ の抵抗値から圧力を加えなかったときの抵抗値 $R$ の差である。成膜時の投入電力は $80 \text{ W}$ である。基板温度を上げると $\Delta R/R$ は少し上昇しているが、 $4 \times 10^{-4}$ と小さい。X線回折パターンの半値幅は基板温度上昇とともに小さくなるので、Cr結晶粒径は大きくなっていると考えられる。Crによる歪センサでは、結晶粒径が大きいほど大きな歪抵抗変化が得られる。バルクのCrでは薄膜以上に結晶粒径が大きいので、バルクCrを薄く磨いてセンサにすれば良い事が分かる<sup>3)</sup>。しかしこの場合にはセンサが大きくなるし、抵抗値も小

さくなり、本研究の目標である、サイズが小さくてしかも半導体Siと同じように抵抗値が大きくて歪抵抗変化の大きなセンサとしては不適當である。

またCr薄膜では $\Delta R/R$ が小さいだけでなく比抵抗も $3 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ と小さく本研究で目標としている圧力センサとしての性能にまで達していない。そこで酸素ガスを導入して成膜した。図2に基板加熱しないで作製したCrOx膜の抵抗の酸素ガス分圧依存性を示す。DC投入電力が $80 \text{ W}$ では酸素分圧を変えても $5 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ までは、抵抗はそれほど大きな変化をしていないが、 $6 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ の酸素分圧で抵抗が無限大となり、絶縁物となる。 $160 \text{ W}$ では酸素分圧の増加と共に抵抗は少し上昇する程度であるが、 $8 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ で急激に比抵抗が増大した。図2と同じ成膜条件の $\Delta R/R$ の酸素分圧依存性を図3に示す。左軸に矢印で示した値は酸素を導入しないで作製したCrの場合の値である。酸素分圧が上昇するにつれて $\Delta R/R$ が上昇している様子が分かる。最大の $\Delta R/R$ の時、TCRは $500 \text{ ppm}$ であった。

基板を加熱すると酸化がより促進され、低い酸素分圧から酸化の効果が表れると期待される。したがって酸素分圧による抵抗や、歪抵抗の変化が緩やかになると期待できる。また基板温度が高いほど膜と基板の密着性も良い。そこで基板を $350^\circ\text{C}$ に加熱して成膜を行った。

図4に基板温度 $350^\circ\text{C}$ の場合の抵抗の酸素ガス分圧依存性を示す。 $240 \text{ W}$ では酸素分圧 $6 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ で比抵抗は少し上昇しているが、 $7 \times 10^{-4} \text{ Torr}$ で絶縁物となっており、抵抗の酸素分圧依存性の傾向は基板を加熱しないで成膜したときとほとんど変わっていない。基板温度 $350$

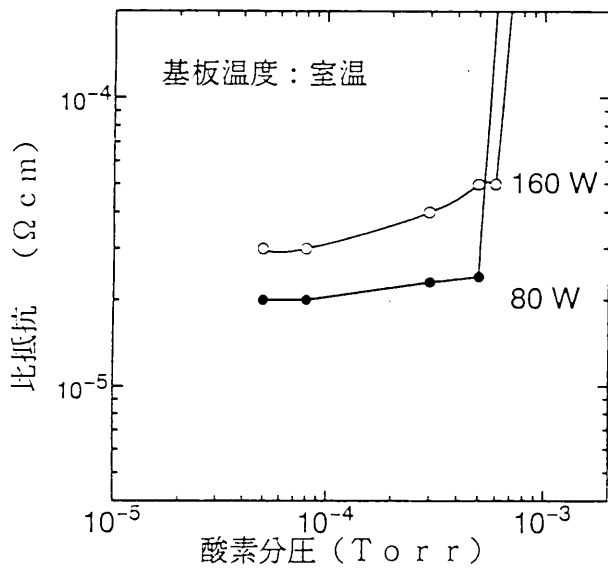


図2 室温で作製した膜の比抵抗の酸素分圧依存性  
● : 80W ○ : 160W

Oxygen pressure dependence of the resistance of the CrOx films prepared at room temperature substrate.

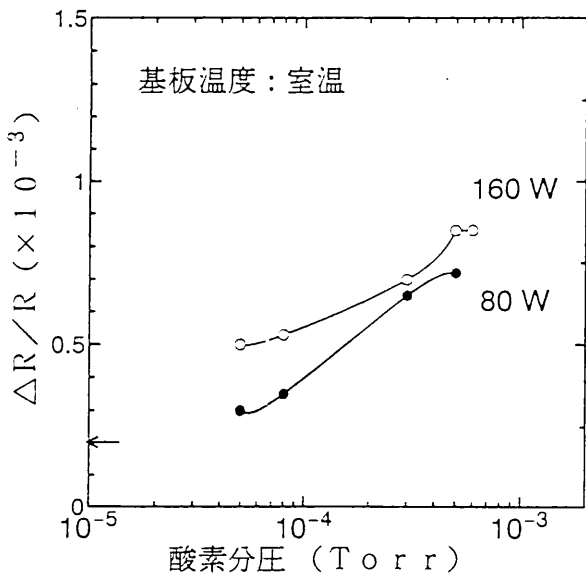


図3 室温で作製した膜の比抵抗の圧力変化率( $\Delta R/R$ )の酸素分圧依存性  
● : 80W ○ : 160W

Oxygen pressure dependence of resistance change by pressure  $\Delta R/R$  (substrate is at room temperature)

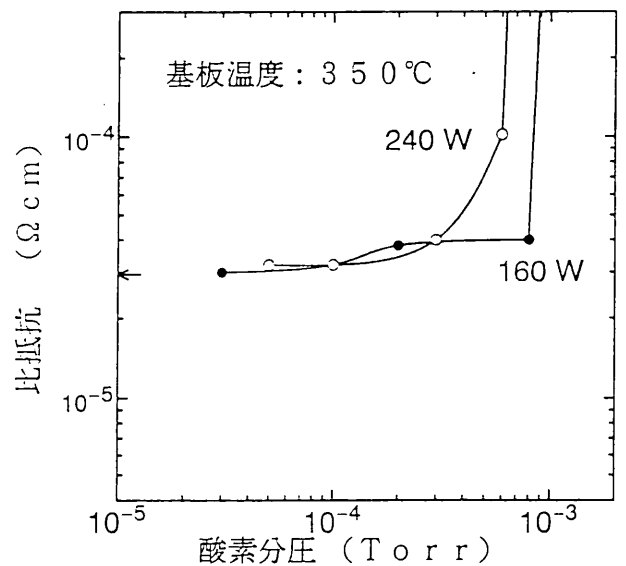


図4 基板温度 $350^\circ\text{C}$ で作製した膜の抵抗の酸素分圧依存性  
● : 160W ○ : 240W

Oxygen pressure dependence of the resistance of the CrOx films prepared at substrate temperature of  $350^\circ\text{C}$

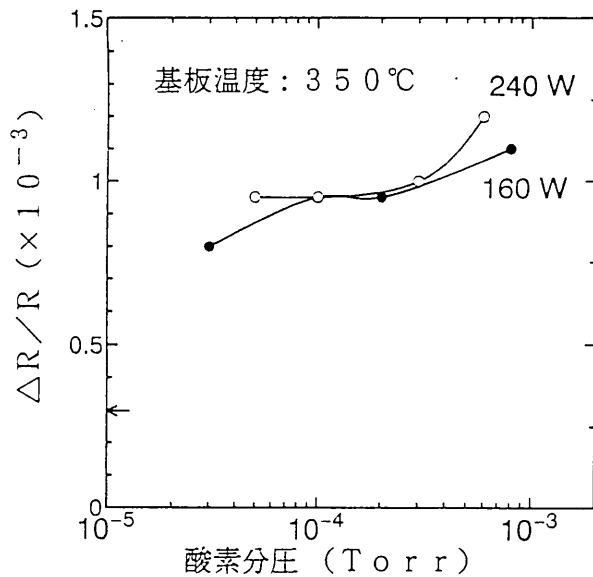


図5 基板温度350°Cで作製した膜の $\Delta R/R$ の酸素分圧依存性

●: 160W ○: 240W

Oxygen pressure dependence of resistance change by pressure  $\Delta R/R$  (substrate is at 350°C)

°Cでの $\Delta R/R$ の酸素分圧依存性を図5に示す。室温基板の場合と同じく酸素を導入することにより $\Delta R/R$ は上昇し、酸素分圧 $6 \times 10^{-4}$ Torrで $1.2 \times 10^{-3}$ となった。この値はこれまで我々が扱ってきたSi単結晶の圧力センサの値とほぼ同じ程度である。図6にこの時のTCRの酸素分圧依存性を示す。酸素分圧を増加させるとTCRが減少している様子が見られる。 $\Delta R/R$ が高い値であった $6 \times 10^{-4}$ Torrの酸素分圧で50ppmと大変小さな値が得られ、TCRが小さくしかも圧力による抵抗変化率の大きな薄膜が得られたことが分かる。

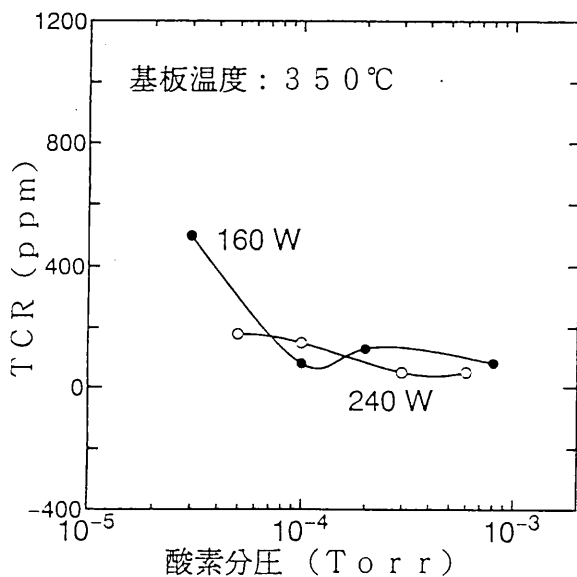


図6 基板温度350°Cで作製した膜のTCRの酸素分圧依存性  
Oxygen pressure dependence of temperature coefficient of the resistance (TCR) (substrate is at 350°C)

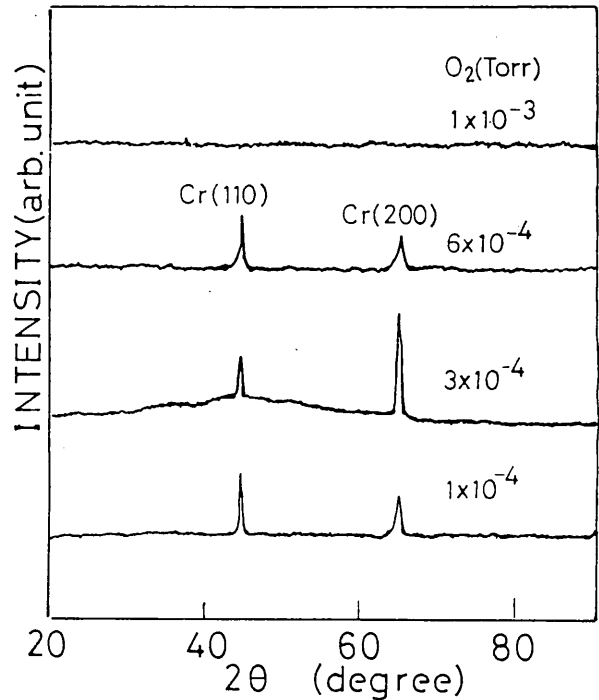


図7 X線回折パターンの酸素分圧による変化  
(基板温度350°C, DCパワー240W)

The change of X-ray diffraction pattern by oxygen pressure.

(substrate is at 350°C, DC power is 240W)

酸素を導入してCr酸化膜を作製すれば感度の高い圧力センサになる事が分かったが、その膜の構造がどのようなになっているのか調べるため、X線回折測定を行った。

基板温度が室温でも350°Cでもほとんど同じ傾向のX線回折パターンが得られたので、図7に基板温度350°Cにおける酸素分圧によるX線回折パターンの変化の様子を示す。

酸素分圧 $1 \times 10^{-3}$ Torrでは回折ピークは現れず、アモルファスである。 $1 \times 10^{-4}$ Torrから $6 \times 10^{-4}$ Torrの間では酸素分圧を上げてCrのみのピークが現れ、Cr酸化物の回折ピークは現れない。この結果によると、抵抗がそれほど大きな値を示さず、酸素によって大きな変化を示さなかった酸素分圧の範囲( $1 \times 10^{-4}$ Torrから $6 \times 10^{-4}$ Torr)では、結晶性Crが出来、抵抗が急激に無限大となる酸素分圧ではアモルファス状態の膜が出来る。この時、膜は急に透明となるので、酸化クロムの薄膜が出来ていると考えられる。図8にCr(110)面の回折ピークの半値幅の酸素分圧による変化を示す。X線回折ピークの半値幅は酸素分圧と共に増加する傾向にある。即ち酸素分圧とともに結晶粒径が小さくなると、 $\Delta R/R$ は増加しており、 $\Delta R/R$ の増加は結晶粒径の影響を受けている可能性があるが、さらに詳細な解析が必要である。

#### 4. 受圧管一体型圧力センサの試作

上に述べたように、酸化クロム薄膜はシリコンと同程

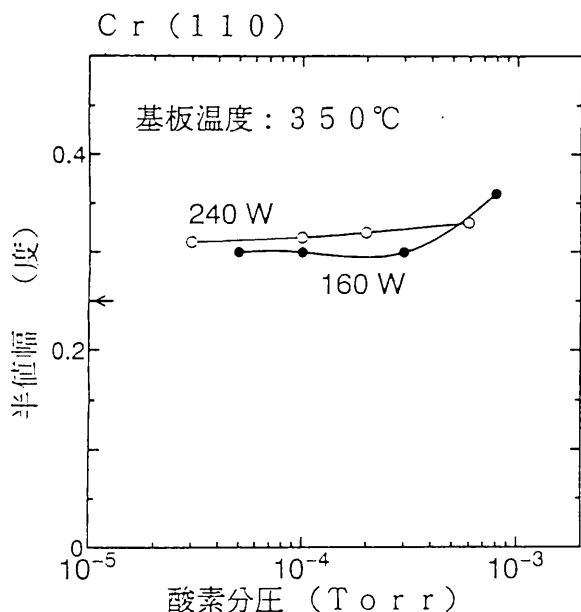


図8 酸素分圧によるCr(110)面の回折ピークの半値幅の変化  
The change of HWMV of Cr (110) diffraction peak.

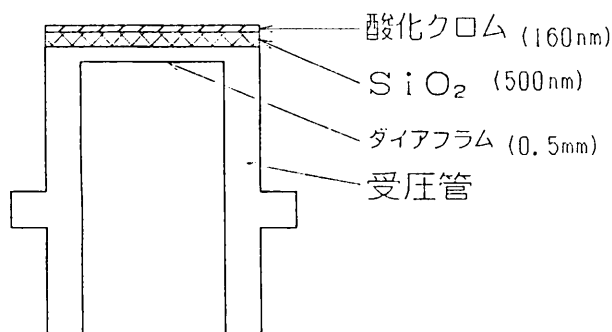


図9 受圧管一体型センサの断面図  
The cross section of the sensor

度の歪抵抗変化が得られ、しかも半導体に比べてTCRが極めて小さいので、圧力センサとして利用する事が出来る。図9に受圧管一体型センサの断面図を示す。受圧管の材質はSUS630で受圧管ダイアフラム上に酸化シリコンをCVD法により500nm程度成膜してその上に酸化クロム薄膜を160nm程度成膜する。酸化クロム膜はフォトリソグラフィ法によって約45 $\mu$ m幅の細線パターンにエッチングして、通常よく利用されているブリッジ回路を組むような素子とする。測定電流は1.5mAであった。ブリッジを組むので圧力ゼロにおいてブリッジ出力が0である事が理想である。しかしセンサのばらつきや、回路パターンのばらつきなど種々の原因でオフセット電圧が生じるので、センサの回路微調整によってオフセット電圧を0にする。

圧力に対するセンサ出力の変化は図10の通りである。ここでは通常のSi圧力センサと同様に、圧力0で4mV、フル圧力で20mV出力できる様に回路調整した。使用圧力

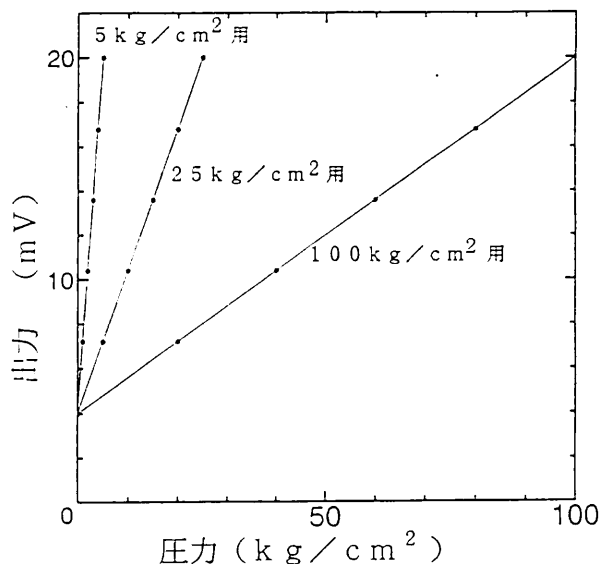


図10 圧力に対する各センサの出力変化  
Out put characteristics of the sensor by pressure

範囲は受圧管の直径とダイアフラムの厚さによって変わる。直径6mmの場合、5kg/cm<sup>2</sup>用では厚みは0.25mm、20kg/cm<sup>2</sup>用では0.5mm、100kg/cm<sup>2</sup>用では0.75mmであった。このタイプでは更に高圧力用にはダイアフラムの厚さを厚くすれば対応できる。この図から分かる通り、このセンサは圧力に対してリニアな関係を示している。リニアリティーからの最大のずれは0.1%以下であった。再現性や、経時変化など、現在試験中であるが、現状では実用可能なレベルであると考えられる。

### 5. まとめ

酸素による反応性DCスパッタ法によりCr及びCrOx膜を作製し、その圧力センサとしての可能性について検討し、受圧管一体型圧力センサを試作した。その結果をまとめると次の通りである。

- (1) 基板温度350°Cで、酸素分圧  $6 \times 10^{-4}$  Torrの作製条件で  $\Delta R/R$  として  $1.2 \times 10^{-3}$  の値を得た。この値は通常のSi単結晶の圧力センサとほぼ同じ値であった。この時のTCRは50ppmとかなり小さな値であり、優れた特性を示すセンサとして利用できることが分かった。
- (2) 酸素分圧が  $6 \times 10^{-4}$  Torrまでは、膜は金属的な低い抵抗で、X線回折でも金属Crのピークのみが観測された。酸素分圧  $6 \times 10^{-4}$  Torr以上では絶縁体となり、アモルファスであった。  $\Delta R/R$  の大きさはCr結晶粒径に依存していると考えられるが、更に検討が必要である。
- (3) 受圧管一体型圧力センサを酸化クロム薄膜によって試作して、その出力特性について調べた。その結果、リニアリティーの優れた、出力電圧の大きなセンサが作製できる事が分かった。

## 参 考 文 献

- 1) Hirata, M. ; Ishihara, T. ; Suzuki, K. ; Tanigawa, H. : Proc. 4th Sensor Symposium. Kátaoka, S. ed. Tokyo, IEE Japan, 1984, p237-240.
- 2) 本間敏男 : センサ技術, Vol.5, No.3, p30-36 (1985)
- 3) Iwasaki, Y. ; Horiba, T. ; Terasawa, N. ; Sugimoto, K. : Tech. Digest on 8th Sensor Symposium. Matsuo, T. ed. Tokyo, IEE Japan, 1989, p37-41.