

Microelectromechanical system 소자 제작을 위한 유기금속분해법에 의한 압전성 PZT(53/47)박막의 증착

논문

11-6-7

Deposition of Piezoelectric PZT(53/47) Film by Metalorganic Decomposition for Microelectromechanical Device

윤영수*, 정형진*, 신영화**
(Young-Soo Yoon, Hyung-Jin Jung, Young-Hwa Shin)

Abstract

This paper gives characterization of substrate and PZT(53/47) thin film deposited by metalorganic decomposition, which is concerned in deposition process and device fabrication process, to fabricate microelectromechanical system(MEMS) device with piezoelectric material. The PZT thin films deposited by MOD at 700°C for 30minutes had a polycrystallinity, that is, no substrate dependence, while different interface were developed depending on the bottom electrodes. Such a structural variation could influence on not only the properties of the PZT film but also etching process for fabricating MEMS devices. Therefore, the electrode structure is a very important factor in the deposition of the PZT film during etching process by HF acid for MEMS device with piezoelectric material. Piezoelectric coefficients of the PZT films on the different substrates were 40 and 80 pm/V at an applied voltage of 4V. Based on these results, it was possible for deposition of the PZT film by MOD to apply MEMS device fabrication process based on piezoelectricity after selection of proper bottom electrode.

Key Word(중요 용어) : Microelectromechanical system(MEMS), PZT(53/47), Piezoelectric coefficient
(압전계수), Metaorganic decomposition (MOD ; 유기금속분해법)

1. 서 론

최근 microelectromechanical system (MEMS) 소자에 대한 관심이 높아지고 있으며 그에 대한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다. 이러한 MEMS 소자는 미세 기계적 감지, 조절 또는 액츄에팅 용도로 주로 사용될 수 있다.¹⁻⁵⁾ 뿐만 아니라 자동차 공업 및 의료 분야로도 MEMS에 응용이 더욱 확대되어 가고 있다. MEMS 공정을 한마디로 정의하면 “기존의 반도체 공정을 이용하거나 수정된 공정을

도입하여 실리콘 또는 화합물 반도체 기판에 3차원의 형상을 갖는 기능성 전자 소자를 제작하는 것”이라 할 수 있다. 일반적으로 이러한 MEMS 소자는 1mm 미만의 크기, 고상의 정밀가공, 정밀한 미세 기계 구조로 정의된다. MEMS 소자 제작 공정은 필수적으로 박막 제작 공정이 도입되며 원하는 물질들을 박막화하기 위하여 저압화학기상증착법, 플라즈마촉진 화학기상증착법, 스퍼터링, 증발박막 증착 및 스팬 코팅의 방법이 수행된다. 이러한 박막화 공정은 재현성, 균일성, 안정성, 공정 온도와 같은 여러 가지의 제한이 따르게 된다. 기존의 MEMS 소자는 주로 실리콘을 기본으로 한 실리콘 MEMS이다. 실리콘 MEMS 소자는 그 동안 많은 연구가 있었으며 여러 가지의 예도 보고되었다. 최근에 강유전성 박막의 응용에 대한 연구가 기억용 소자를 중심으로 활발히 진행되고 있다. 이는 강유

* : 한국과학기술연구원, 박막기술연구센터
(서울시 성북구 하월곡동 39-1, Fax: 02-958-6851)

E-mail : ysyoon@kistmail.kist.re.kr

** : 경원대학교 전기전자공학부

1998년 3월 30일 접수, 1998년 5월 6일 심사완료

전체의 자발 분극 특성을 이용하는 것이다. 이와는 달리 박막 형태의 강유전체 재료의 압전성을 이용한 소자의 응용이 제시되고 있다.^{4, 6-10)} 압전성이란 외부에서 변형이 주어졌을 때 외부로 전기가 발생하는 현상이며 이러한 특성은 액츄에이터와 같은 어떠한 움직임을 갖는 소자로의 응용을 가능하게 한다. 따라서 이러한 소자는 3차원 구조를 가지고 록 설계, 제작되어야만 움직이는 것이 가능해지며 이를 가능하게 하는 공정이 MEMS 공정이다. 압전재료로 잘 알려진 Pb_{(Zr_{1-x}Ti_x)O₃} (PZT)의 경우 ZnO 또는 AlN과 같은 압전 재료에 비하여 벌크 값을 기준으로 15에서 30배 정도로 높은 압전 계수를 가지기 때문에 MEMS 공정으로 제작되는 액츄에이터로의 응용 가능성이 매우 높다.

강유전체를 이용한 액츄에이터 또는 센서 소자의 제작을 위하여 PZT 박막을 응용할 경우 양질의 박막 합성 공정이 수반되어야 한다. 메모리 소자의 제작을 위한 양질의 PZT 박막의 제작을 위하여 유기금속화학기상증착법(MOCVD), 스퍼터링, 레이저 어브레이션(PLD)과 같은 건식의 진공 방법과 졸-겔 법과 같은 습식의 방법이 연구되어 왔다. 건식의 진공 방법의 매우 깨끗한 박막을 얻을 수 있는 반면 장비의 복잡성 및 증착 속도가 느린 단점을 가지며 졸-겔은 그 증착 속도가 건식에 비해 매우 빠르지만 유독한 화학 물질을 가지고 있는 단점이 있다. 최근에 물을 기본 용액(Water based solution)으로 사용하는 새로운 습식의 PZT 박막 합성법이 보고되어지고 있다.¹¹⁾ 이 방법을 통상 유기금속 분해법(Metalorganic decomposition ; MOD)이라 한다. 이 방법은 졸-겔 방법의 장점은 물론이며 유독한 화학 물질을 함유하지 않은 장점을 가지고 있다. 뿐만 아니라 이 방법은 스퍼터링, MOCVD 등과 같은 기술에 비하여 복잡한 혼합 산화물의 화학 양론의 조절이 유리한 장점을 가지고 있다. 따라서 본 논문은 압전체를 이용한 MEMS 소자의 제작에 적합한 압전성 PZT 박막의 합성을 위한 MOD 방법과 증착된 박막의 압전 특성을 기술하는 것이다. 주사전자현미경과 X-ray 방법에 의하여 증착된 박막의 구조적 성질을 알아보며 이력 특성 및 레이저 인터페로미터에 의한 압전계수(d_{33})가 보고될 것이다. 이 결과로부터 MOD 방법이 MEMS 소자용 PZT 박막의 합성에 적합함을 보여줄 것이다.

2. 실험 방법

초기 출발 원료로는 lead acetate trihydrate,

zirconium acetylacetone와 titanium isopropoxide (Aldrich Co., Wisconsin)를 사용하였다. lead acetate trihydrate와 zirconium acetylacetone는 안정한 수용성 결정체로 아무런 후처리 과정을 갖지 않는다. 따라서 용액의 제작을 위하여 단순히 물에 상기의 두 분말을 녹인다. 그러나 titanium isopropoxide의 경우 초산과 물을 사용하여 다음의 반응을 거쳐 titanium acetate로 변화시켜 한다. $Ti(OCH(CH_3)_2)_4 + 4CH_3COOH = (CH_3COO)_4Ti + 4(CH_3)_2CHOH$. 완전한 반응을 위하여 10배 이상의 몰%의 초산이 필요하다. MEMS 소자 제작에 적합한 300nm ~ 400nm 두께의 PZT를 얻기 위하여 0.8 M의 용액을 50 ml 제조하였다. 원하는 PZT 박막의 조성은 Zr : Ti = 53 : 47이며 열처리 중 Pb의 소실을 보정하기 위하여 10% 과량의 Pb를 첨가하도록 하였다. 상기의 조성은 PZT의 mophotropic 상경계에 해당하며 따라서 매우 높은 압전계수가 기대된다. 그림 1에 MOD용 PZT 용액을 제조하는 개략도를 나타내었다. 이렇게 준비된 각각의 성분을 다음과 같은 과정으로 혼합하여 최종적인 MOD 용 PZT 용액을 제조한다.

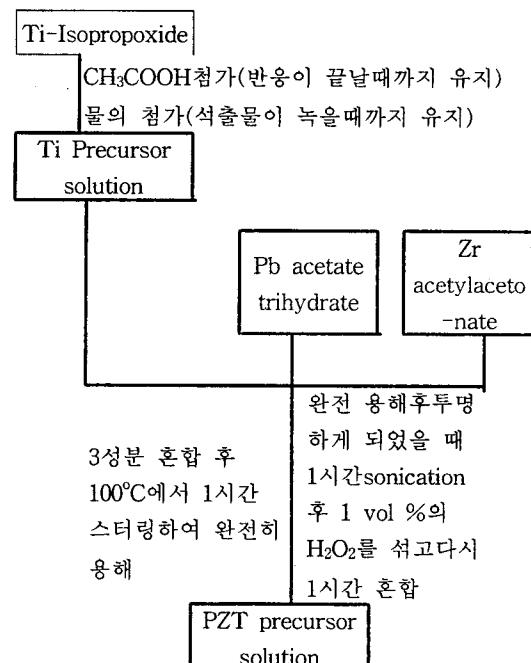


그림 1. MOD용 PZT 용액을 제조하는 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of fabrication of MOD PZT solution

1) 플라스크에 titanium isopropoxide를 넣은 후 초산(1 : 15의 몰비)을 첨가한 후 용액이 충분히 냉각될 때까지 기다리고 다시 용매로서 물을 섞는다. $Ti(OH)_4$ 와 같은 약간의 침전물이 생기지만 약 10에서 20분 후 모두 재 용해된다.

2) 유산지에서 lead acetate trihydrate와 zirconium acetylacetone를 혼합 후 Ti 용액에 섞는다. 이 후 플라스크의 눈금 50 ml까지 증류수를 넣고 100°C에서 1시간 동안 저으면 최종적으로 노란색의 투명 용액을 얻게 된다.

3) 이 용액에 1%(부피비)의 H_2O_2 를 섞은 후 냉각될 때 까지 기다린 후 다시 1-2시간 저어 준다. (이 반응은 발열 반응이므로 플라스크가 뜨겁게 된다) 이상의 과정으로 갈색의 MOD용 PZT 용액이 제조된다.

용액이 준비된 후 사용할 기판의 세척은 PZT의 결정상을 얻기 위한 매우 중요한 단계이다. MEMS 소자용 기판으로 전극이 증착된 실리콘을 사용한다. 기판의 세척을 위하여 100:1로 회석된 비눗물에 5분간 초음파 세척을 한 후 증류수로 씻어내고 이소프로필 알콜에서 다시 5분간 초음파 세척을 하고 증류수로 씻어낸다. 실제로 MEMS 소자의 제작 공정 중에 초음파 세척은 소자에 손상을 유발할 수 있기 때문에 이 경우는 15에서 20분간 비눗물에 담근 후 매우 조심스럽게 이소프로필 알콜과 증류수로 세척해야 한다. 350nm 두께의 PZT 박막을 얻기 위하여 4회의 용액 코팅을 하여야 한다. 먼저 400rpm에서 30초간 1회 코팅 후 110°C에서 10분간 건조시킨 후 다시 400°C에서 10분간 건조한다. 이러한 공정을 다시 3회 반복한 후 700°C에서 30분간 소결하여 원하는 조성의 PZT 결정 박막을 합성한다. 이때 사용된 기판은 Pt/Ti/TiO₂/polysilicon/Si₃N₄/Si (A) 및 RuO₂/Ru/polysilicon/Si₃N₄/Si (B)이다. Si₃N₄는 일반적으로 MEMS 소자의 구조물로써 사용되며 이 경우는 실리콘을 많이 함유한 저용력 상태의 Si₃N₄이다. Polysilicon은 일반적으로 Si₃N₄ 위에 금속 박막의 직접적 증착이 어려우므로 공정상 도입된 일종의 완충층이다. 그러나 기판 B의 경우는 polysilicon의 도입 없이 비교적 우수한 접착력을 갖는 Ru 박막의 증착이 가능하다.

결정성 및 구조 특성을 확인하기 위하여 A 및 B에 증착된 박막의 X-ray 회절 (XRD) 및 주사전자현미경 (SEM) 분석을 시도하였다. RT66A로 분극 특성을 단일레이저빔 인터페로미터에 의하여 압전 상수 d_{33} 를 각각 측정하였다. 또한 분극 값의 측정

시 10V의 인가 전압 하에서 전극 면적에 따른 소자의 short 확률도 측정하였다.

3. 실험 결과 및 논의

그림 2는 MOD에 의하여 기판 A와 B에 증착된 PZT(53/47) 박막의 XRD 피크이다. 비록 A 기판에 증착된 박막의 경우 계면에서의 반응에 의한 Pt 실리사이드가 형성되었지만 B의 경우는 실리사이드 또는 pyrochlore와 같은 2차상은 형성되지 않은 다결정 특성을 보여주고 있다. 실제로 pyrochlore와 같은 2차상은 증착된 PZT 박막의 전기적 특성 즉 분극값의 저하 등을 유발하며 특히 누설전류의 증가를 가져온다. 이와 같은 특성의 저하 이외에도

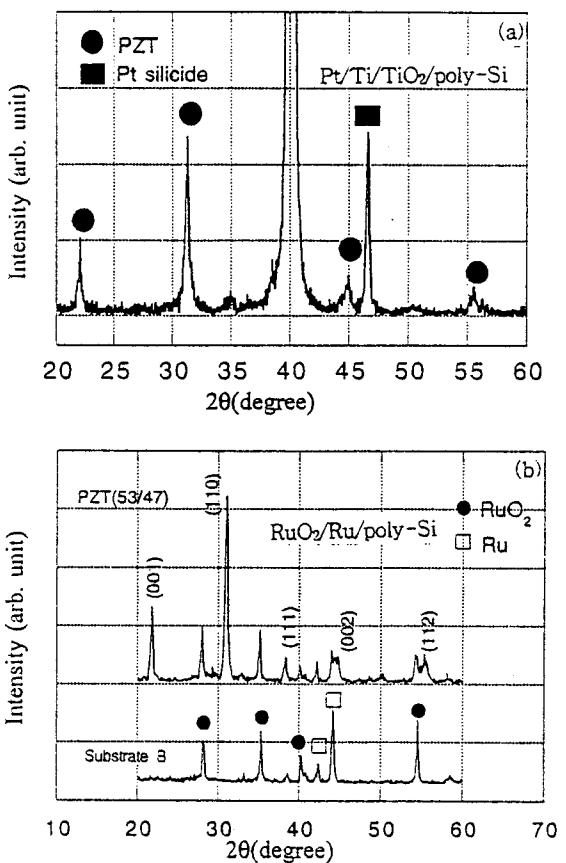


그림 2. MOD에 의하여 기판 A (a)와 B (b)에 증착된 PZT(53/47) 박막의 XRD 피크
Fig. 2. XRD peaks of MOD-grown PZT(53/47) films on substrates A (a) and B (b)

2차상의 존재는 실제 소자의 제작에 있어서 식각 공정시에 어려움을 야기한다. 즉 PZT와 2차상 간의 식각 속도의 차이에 의하여 정확한 식각 공정의 조절이 어려우며 따라서 소자 제작이 어렵게 된다. 2차상의 형성 없이 MOD에 의한 PZT 박막의 증착은 이후에 수행되는 마이크로머쉬닝 공정에 매우 유리하다. 그러므로 기판 A에 비하여 기판 B에 형성된 PZT 박막의 경우 MEMS 소자 제작을 위한 식각 공정의 조절이 유리할 것으로 생각된다.

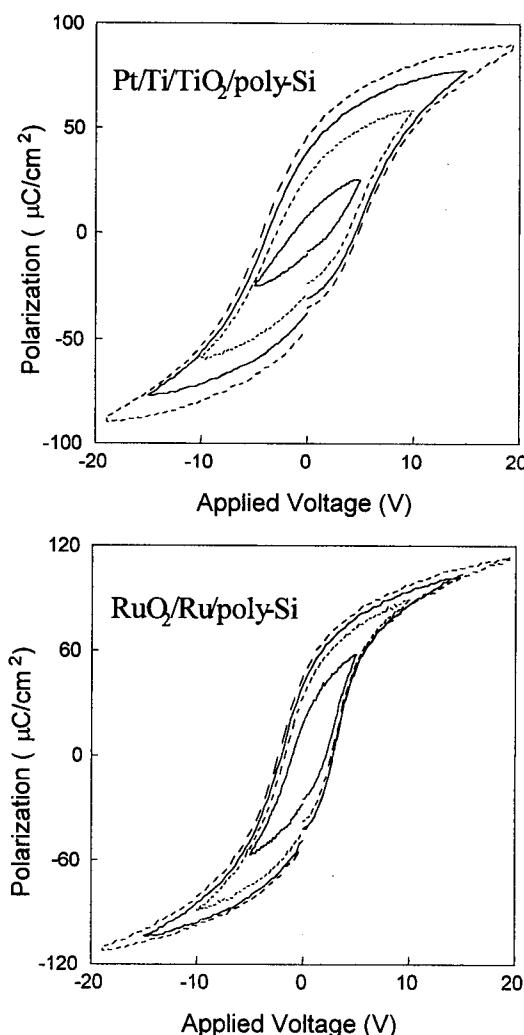


그림 3. 기판에 따른 PZT(53/47)분극 특성

Fig. 3. Polarization curves of the PZT(53/47) films with the substrates

인가된 전장 하에서 분극 특성을 그림 3에 나타내었다. 이 때 측정을 위하여 사용된 상부 전극의 크기는 지름이 0.5mm이다. 기판 A에 증착된 PZT 박막보다는 기판 B에 증착된 박막의 분극 특성이 우수한 것으로 나타났다. 즉 기판 A에 증착된 박막의 경우 19V의 인가전압에서 완전한 포화 분극 값을 갖지 못하며 또한 항전계의 값도 기판 B의 경우 보다 50%정도 높게 나타났다. 일반적으로 보고된 논문에 의하면 RuO₂에 증착된 PZT의 경우 Pt위에 증착된 박막보다 피로 특성은 좋지만 전제적인 증착 후의 결정화 특성 및 전기적 성질은 다소 낮

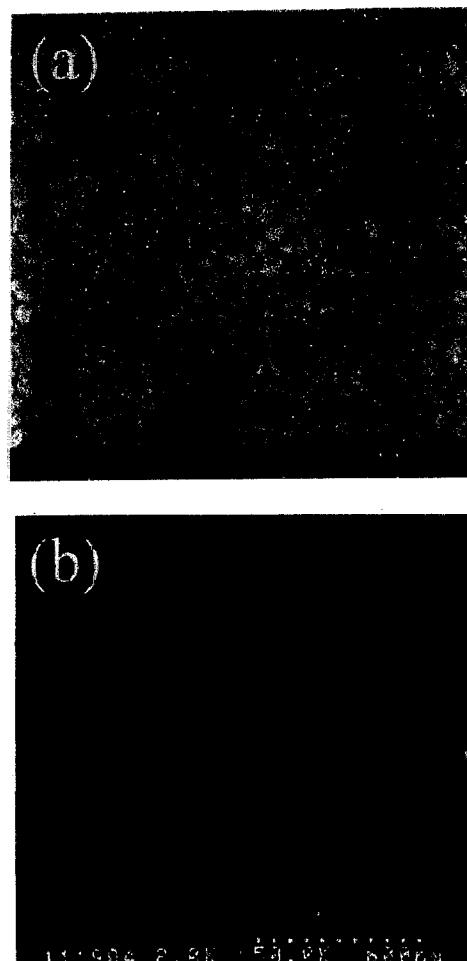


그림 4. 증착된 PZT(53/47) 박막의 표면 SEM 사진 ; (a) 기판 A, (b) 기판 B

Fig. 4 Surface SEM images of the PZT films on substrate A (a) and B (b)

은 값을 보이는 것으로 나타나 있다.¹²⁾ 특히 그림 4에 보여진 증착된 PZT 박막의 표면 SEM 사진의 경우 기판 A의 경우가 PZT 결정립의 결정화가 B의 경우보다 더 우세하게 나타나 있다. 박막의 증착 후 표면의 결정구조에 있어서 백금의 하부전극이 RuO₂의 경우보다 보다 우수한 것은 일반적이다.¹²⁾

따라서 본 연구에서 기판 A에 증착된 PZT 박막이 기판 B에 증착된 박막보다 낮은 분극 특성 값을 갖는 이유는 그림2의 XRD 결과에서 나타난 것과 같은 Pt 실리사이드의 존재 이외에도 전극과 PZT 계면구조의 불안정성에 기인한 것으로 생각된다.

그림 5는 기판 A에 PZT를 증착하였을 때 그 단면을 보여주는 SEM 사진이다. 하부전극 자체의 구조(Pt/Ti/TiO_x/polysilicon)도 많은 거대 결합들을 포함하고 있으며 하부전극 구조와 PZT의 계면에도 기공 및 이의 연결된 채널이 존재한다. 이러한 전극과의 계면의 불안정성으로 인하여 그 전기적 특성이 저하됨을 알 수 있다.

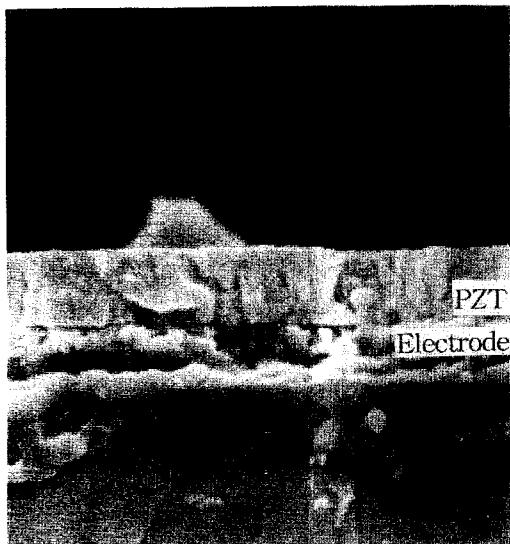


그림 5. 기판 A에 증착된 PZT의 단면 SEM 사진
Fig. 5. Cross-section SEM view of the PZT film on the substrate A

10V의 인가 전압 하에서 상부 전극의 크기에 따른 short 확률을 그림 6에 나타내었다. 평균 값을 얻기 위하여 50개의 전극에 대하여 측정을 수행하였다. 이러한 short 확률은 실제 소자 제작 공정

후의 소자의 신뢰도 평가 즉 수율의 결정에 있어서 매우 중요하다. 여기서 short 확률은 RT66A로 박막의 분극 값을 측정할 때 박막의 저항 값이 너무 작아 그 분극 값을 측정할 수 없는 것을 의미한다. 기판 A에 증착된 박막의 경우 B의 경우 보다 그 short 확률이 매우 높으며 전극의 크기가 증가할 수록 A의 확률은 급격히 증가하고 B의 경우는 10% 미만을 유지하고 있다. 즉 계면의 구조는 PZT 박막의 short 확률에 매우 중요한 변수로 작용하고 있음을 알 수 있다. 실제로 본 실험에 사용된 기판 A와 B는 직접 r.f. 스퍼터링(Ti, Pt, Ru, RuO₂)과 저 압화학기상증착법(polysilicon, Si₃N₄)을 이용하여 제작한 것으로 기판 A가 B의 경우 보다 PZT의 증착

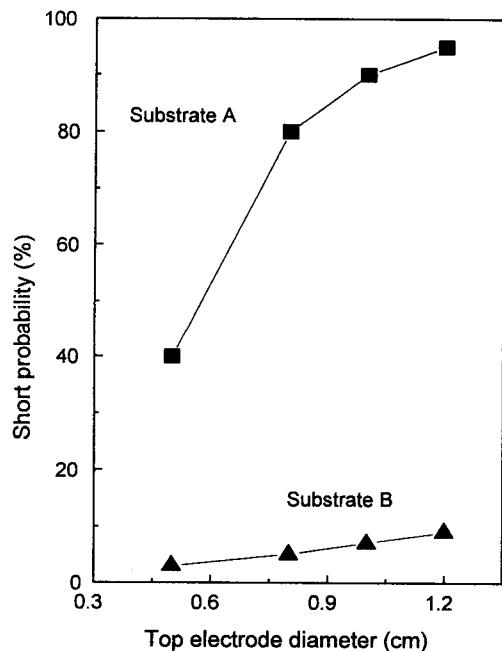


그림 6. 10V 의 인가 전압 하에서 상부 전극의 크기에 따른 short 확률
Fig. 6. Short probability of the PZT films with top electrode size.

후 계면 특성이 나쁜 것은 Pt의 고유한 성질이라기 보다는 하부 전극 구조의 제작시의 공정에 의한 영향으로 생각된다. 따라서 계면 특성이 우수한 기판 A의 구조 또는 백금을 사용하여 Si₃N₄ 위에 접착력이 우수한 전극 구조를 만든다면 우수한 특성을 갖는 PZT 박막의 합성이 가능할 것으로 생각되며 이

는 PZT와 Pt를 이용한 MEMS 소자의 제작에 있어 매우 중요할 것이다.

결함을 많이 가지고 있는 계면 구조는 전기적 성질의 저하는 물론이며 마이크로머쉬닝 공정 중 산에 의한 식각 공정시 치명적인 문제를 발생시킨다. 즉, 치밀한 계면을 얻는 것은 PZT 자체의 전기적 성질은 물론이며 공정상의 신뢰성을 위하여 매우 중요하다.⁹⁾ 멤브레인 구조를 갖는 MEMS 소자는 마이크로 머쉬닝 공정중 식각에 의하여 희생층(sacrificial layer)이 제거되어 air gap을 갖도록 제작되어져야 하며 이 공정에서 희생층 뿐 아니라 박막간의 계면 또한 식각 용액에 노출된다. 그림 5에 나타난 계면의 결함 구조는 식각 용액이 용이하게 침투할 수 있는 경로를 제공하며 결국 원하지 않는

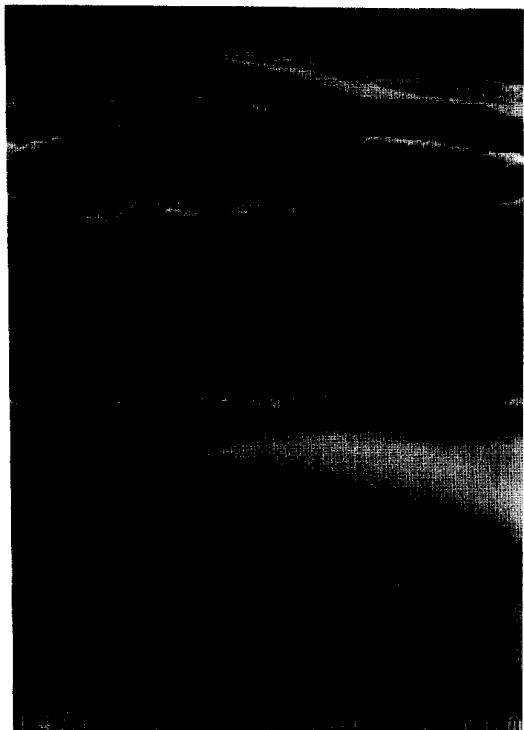


그림 7. Fig. 7 식각 도중 산에 노출되어 PZT와 하부 전극 구조가 구조물인 Si_3N_4 로부터 완전히 분리되어 떨어져 나간 상태의 SEM 단면

Fig. 7. Cross-section SEM image of separation between the PZT film and bottom electrode structure on Si_3N_4 due to exposure by acid during etching process

부식이 발생하여 소자 제작이 어렵게 된다. 이 경우 하부전극 구조와 Si_3N_4 의 분리 또는 하부전극과 PZT 간의 분리가 각각 또는 동시에 발생할 수 있다. 그림 7은 PZT와 하부전극 간의 결함이 희생층의 식각 도중 산에 노출되어 하부 전극의 구조가 Si_3N_4 로부터 완전히 분리되어 부풀면서 떨어져 나간 예를 보여 주는 SEM 단면 사진이다.

그림 3의 분극 특성은 PZT 박막을 기억용 소자 재료로 응용할 경우 중요한 특성이 되지만 PZT 박막의 압전 특성을 이용한 MEMS 소자의 제작을 위하여서는 증착된 PZT 박막의 압전계수 d_{33} 의 측정이 매우 중요하다. 이의 측정을 위하여 그림 8에 나타낸 단일빔 레이저 인터페로미터를 이용하였다.

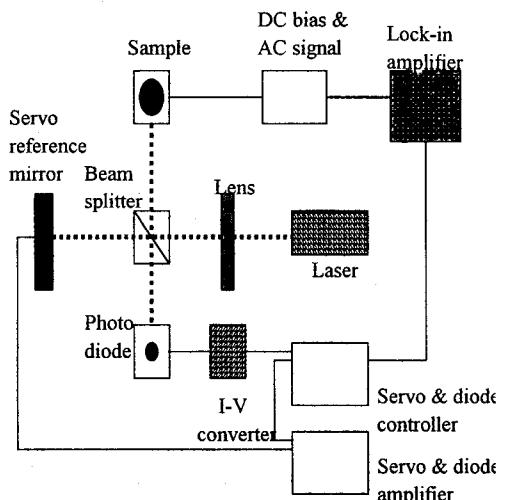


그림 8. 박막의 압전계수 측정을 위한 단일빔 레이저 인터페로미터의 개략도.

Fig. 8 Schematic diagram of single beam laser interferometer for measuring of film piezoelectric constant

이 장치에 관련된 사항은 다른 논문에 발표되어 있다.¹³⁾ 그림 9는 인가 전압에 따른 증착된 박막의 압전 계수의 변화를 보여준다. 인가전압이 4V일 때 최대 값을 가지며 그 이후로는 감소하는 전형적인 강유전성 압전체가 갖는 이력 특성을 볼 수 있다. 분극 특성과는 다르게 압전 특성은 기판 A의 경우가 2배 정도 크게 나타났다. 이의 이유로는 분극 특성보다는 압전 특성이 PZT 박막과 전극 간의 계면 특성에 민감하지 않기 때문으로 생각된다. 한편 이미 보고된 논문에서 기판 A를 PZT 증착하기 이

전에 열처리할 경우 그의 압전 계수는 4V에서 128 pm/V이었다.¹¹⁾ 기판 A의 열처리는 열처리가 없는 경우보다 더 치밀한 계면을 가지게 되는데 이로부터 계면의 구조 또한 압전계수에 영향을 줄 수 있다. 기판 A의 경우가 B 보다 더 높은 압전계수를 갖는 이유는 보다 명확한 규명을 위한 실험이 수행되어야 할 것이다. 기판 A 및 기판 B에 증착된 박막의 경우 실제로 벌크 PZT에 비해서 낮은 압전계수를 갖지만 고전적인 ZnO에 비해서 5~10배의 값을 가지므로 MOD에 의하여 증착된 PZT 박막의 경우 압전 특성을 이용한 MEMS 소자의 제작에 ZnO보다 더 유리할 수 있음을 알 수 있다.

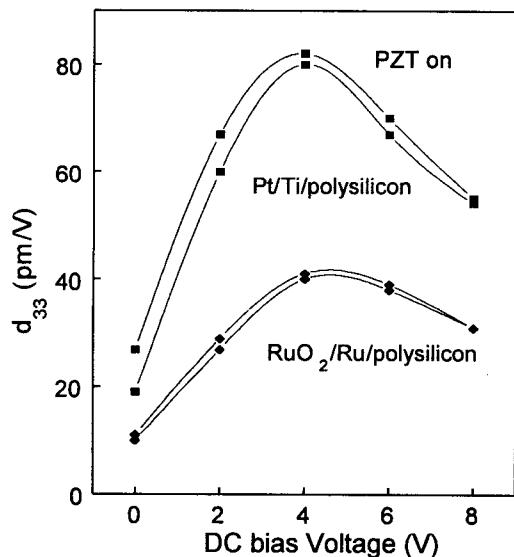


그림 9. 기판 A와 B에 증착된 PZT 박막의 압전계수

Fig. 9. Piezoelectric constant of the PZT films on substrate A and B

4. 결론

MOD 방법에 의한 PZT(53/47) 박막을 두 가지의 다른 기판에 증착하였다. 박막 자체의 특성 뿐 아니라 MEMS 소자 제작을 위한 식각 공정에서의 신뢰도를 높이기 위하여 PZT 박막과 전극 간의 계면 구조가 매우 중요함을 알 수 있었다. 계면 구조가 많은 거대 결합을 가지고 있을 때 상부 전극의 크기가 커짐에 따라서 분극 값의 측정시 short 확률이 크게 증가하는 경향을 나타내었다. 증착된 박막

은 고전적인 압전체인 ZnO보다 높은 압전계수를 나타내었다. Pt/Ti/TiO₂/Polysilicon/Si₃N₄/Si 및 RuO₂/Ru/polysilicon/Si₃N₄/Si 기판에 증착된 PZT(53/47)의 박막은 4V의 인가 전압하에서 각각 80pm/V와 40pm/V의 압전 계수 값을 가졌다. 이 결과로부터 치밀한 구조를 갖는 하부 전극 상에 MOD 방법에 의한 PZT 박막은 압전 특성을 이용한 MEMS 소자의 제작에 적합함을 알 수 있다.

참고 문헌

1. G. Paula, Mechanical Eng. 118, 65 (1996).
2. D. L. Polla, Microelectronic Eng. 29, 51(1995)
3. D. L. Polla, P. J. Schiller, Integrated Ferroelectrics 7, 359(1995)
4. Y. S. Yoon, J. H. Kim, M. T. Hsieh and D. L. Polla, J. Korea Phys. Soc. 32, 1760(1998).
5. J. H. Kim, L. Wang, S. M. Zurn, L. Li, Y. S. Yoon and D. L. Polla, Integrated Ferroelectrics, 15, 325 (1997)
6. D. L. Polla, C. Ye and T. Tamagawa, Appl. Phys. Lett. 59, 3539(1991).
7. D. L. Polla and L. F. Francis, MRS Bulletin July 1996, pp.59
8. Ph. Luginbuhl, G. A. Racine, Ph. Lerch, B. Romanowicz, K. G. Brooks, N. F. deRooij, Ph. Ranaud and N. Setter, 8th Int. Conference on Solid State Sensor and Actuator, 1995, pp.413.
9. Y. S. Yoon, J. H. Kim, T. H. Lim, U. A. Bonne, A. M. Schmidt and D. L. Polla, MRS meeting 1996, Symposium I "Mechanical and optical microsystem", Edited by Reed M. L. 143-8(1997). Boston, USA
10. Y. S. Yoon, J. H. Kim and D. L. Polla, "RuO₂/Ru electrode on Si₃N₄/Si substrate for microelectromechanical system devices based on Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ film" to be submitted J. Mater. Sci in Electronics.(1997).
11. J. H. Kim, Y. S. Yoon and D. L. Polla, Jpn. J. Appl. Phys. 37, 948(1998)
12. H. N. Al-Shareef, O. Auciello and A. I. Kingon, J. Appl. Phys. 77, 2146(1995).
13. Jie-Fang Li, P. Moses and D. Viehland, Rev. Sci. Instrum. 66, 215(1995)