

초전성 PZT 박막을 이용한 microelectromechanical system 소자의 제작



윤영수
한국과학기술연구원
박막기술연구센터

1. 서 론

최근 microelectromechanical system (MEMS) 소자에 대한 관심이 높아지면서 압전 전왜 박막을 이용한 이 소자의 구현이 미국 일본 및 유럽 등을 중심으로 그에 대한 연구가 매우 활발히 진행되고 있다.[1-4] 이러한 MEMS 소자는 "기존의 반도체 공정을 이용하여서나 수정된 공정을 도입하여 실리콘 또는 화합물 반도체 기판에 3차원의 형상을 갖는 기능성 전자 소자를 제작하는 것"으로 정의될 수 있다. MEMS 소자는 그의 제작 공정에 따라서 (1)반도체 기판의 후면을 식각하여 cavity를 만드는 bulk micromachining, (2)실제로 미세한 기어 또는 스프링 같은 소자를 제작하는 LIGA, 그리고 (3) 반도체 기판의 상부에서 직접 식각 공정을 이용하여 3차원

의 미세 구조물을 만드는 surface micromachining의 3가지로 분류될 수 있다.[5] 뿐 만 아니라 MEMS 소자는 사용되는 물질에 따라서도 분류가 가능한데 지금까지는 주로 실리콘을 기본으로 한 실리콘 MEMS 소자가 주류를 이루어 왔다.

최근에 박막의 증착 기술 및 그의 후속 공정 등의 진보로 인하여 자성 재료, 금속 합금재료 및 산화물 또는 질화물과 같은 세라믹 재료 등이 MEMS 소자의 구현에 이용되기 시작하였다. 특히 기억 정보용 소자 제작에 응용 가능성 때문에 강유전체의 연구가 매우 활발히 전개되어왔고 다시 이를 이용한 MEMS 소자의 제작이 서서히 전개되기 시작하고 있다.

그 이유로는 모든 강유전체 (Ferroelectric Materials)는 메모리 소자에서 필요한 고 유전 상수 및 자발 분극의 특성 뿐 아니라 뛰어난 압전효과(전장의 인가시 부피 변화가 발생하거나 또는 부피 변화시 전기를 발생) 및 초전 특성을 보이기 때문이다. 대표적인 예가 PZT, PMN-PT 등이다. 이들 중 PZT는 기억 소자의 응용 가능성으로 인하여 그의 합성 방법 및 특성이 많이 알려진 상태이다. PZT의 경우는 이전의 압전 재료인 ZnO에 비하여 10배 이상의 압전 상수값을 가지며 따라서 전계 의한 변형율의 측정 등이 매

우 유리하다. 또한 외부로부터 입력되는 광원(주로 IR), 압력 및 wave 등에도 반응하여 전기를 발생하기 때문에 센서 등에도 활용이 가능하다. 이러한 이유로 MEMS 공정을 이용한 마이크로 액추에이터 또는 마이크로 센서로의 PZT 박막을 소자의 기능을 나타내도록 하는 기능성 막으로 적용하기 위한 연구가 매우 활발히 진행되고 있으며 그 관심이 증대되고 있다.[6-12] PZT 압전 및 초전 박막을 이용한 MEMS 소자 제작에 가장 앞선 곳은 미국의 미네소타 대학의 D. L. Polla 교수팀으로 기존의 반도체 공정과의 Integration이 용이한 surface micromachining 공정을 이용하여 압력센서, 비냉각 적외선감시소자, 의료 및 자동차 소자의 응용을 위한 Microcantilever beam, micro-pump 및 acoustic wave 센서등을 연구하고 있다. 본 글에서는 MEMS 소자 제작의 예로써 필자가 미네소타 대학에서 PZT 박막을 이용한 비냉각 적외선 감시 소자 (un-cooled IR detector)를 surface micromachining 방법을 이용하여 제작할 때 그 전반적인 공정과 문제점 등을 간략히 소개하고자 한다.

2. PZT와 surface micromachining에 의한 un-cooled IR detector

미네소타 대학의 경우 본 연구의 시작은 초기 단계에서 $PbTiO_3$ 박막을 이용하였다. 이는 이 박막이 초전성을 가짐은 물론 그 합성 공정도 PZT 또는 PLZT에 비하여 용이하기 때문이다. 초전성이란 외부에서 특정 과장의 광이 입사될 때 외부로 전기를 방출하는 현상을 의미하며 이러한 특성을 이용한 센서가 적외선 소자이다. 이 소자는 입사된 광원에 반응하는 응답시간(response time)도 중요하지만 광원이 사라졌을 때 센서의 원상태로 회복되는 회복시간(decay time)이 보다 더 중요하다. 통상의 적외선 소자는 그 작동을 위해서 뿐 아니라 회복시간을 줄이기 위하여 냉각장치를 사용하고 있다. 이러한 적외선 소자를 멤브레인의 구조로 제작할 경우 그 회복시간은 별도의 냉각 장치가 없이도 매우 빠르며 따라서 이렇게 제작된 소자를 비냉각 적외선 소자라 한다. 물론 이러한 멤브레인의 제작은 MEMS 공정에 의하여 가능해진다. PZT의 경우 ZnO에 비하여 약 100배의 초전성을 갖는다. MEMS 공정 및 PZT를 이용한 un-cooled IR detector 소자의 구현을 위한 핵심 공정 상의 단계는 다음과 같다.

1. 원하는 조성 영역의 PZT 박막의 합성
2. 400nm 정도의 두께로 박막을 합성하였을 때 박막내에 거대 결함이 없을 것
3. 원하는 멤브레인 구조를 PZT 박막의 손상 없이 제작할 것
4. 모든 공정 이후 1mm x 1mm 면적의 전극 크기에서 short 현상이 없을 것.

2.1 원하는 조성 영역의 PZT 박막의 합성

비냉각 적외선 소자의 제작을

위하여 PZT 박막을 용융하기 위하여서는 양질의 박막 합성 공정이 수반되어야 한다. 메모리 소자의 제작을 위한 양질의 PZT 박막의 제작을 위하여 유기금속화학기상증착법(MOCVD), 스퍼터링, 레이저어브레이션과 같은 건식의 진공 방법과 졸-겔법과 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 용액으로 사용하는 새로운 습식의 PZT 박막 합성법이 보고되어지고 있다. 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. 간략히 PZT 증착을 위한 MOD 공정을 소개하면 다음과 같다. MOD에 의한 PZT 박막의 제작시 초기 출발 원료로는 lead acetate trihydrate, zirconium acetylacetonate와 titanium isopropoxide (Aldrich Co., Wisconsin)를 사용하였다. lead acetate trihydrate와 zirconium acetylacetonate는 안정한 수용성 결정체로 아무런 후처리 과정을 갖지 않는다. 따라서 용액의 제작을 위하여 단순히 물에 상기의 두 분말을 녹인다. 그러나 titanium isopropoxide의 경

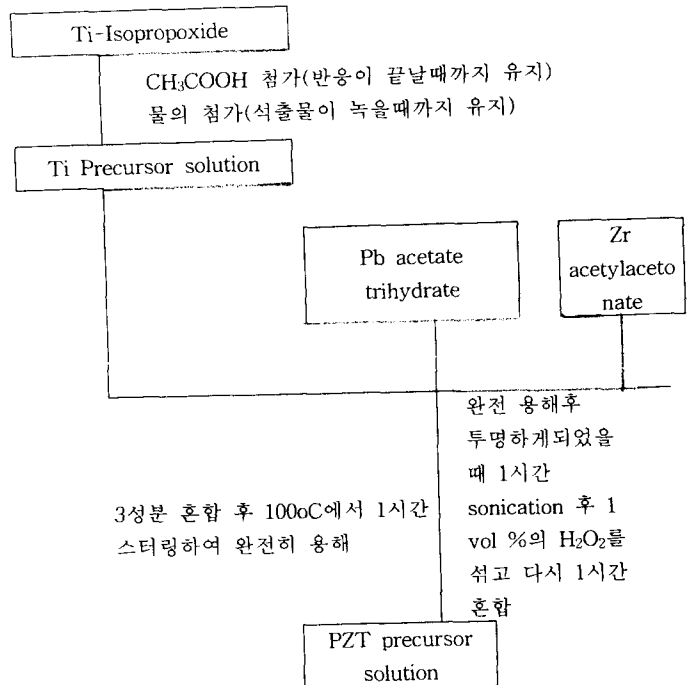


그림 1. MOD용 PZT 용액 제조의 개략도

우 초산과 물을 사용하여 다음의 반응을 거쳐 titanium acetate로 변화한다. $Ti(OCH(CH_3)_2)_4 + 4CH_3COOH = (CH_3COO)_4Ti + 4(CH_3)_2CHOH$. 반응 초기에 얼마간의 침전물이 형성되지만 약 10에서 20분 후에 완전히 용해된다. 기판에서의 PZT 박막의 결정화는 MOD PZT 용액의 농도에 의존한다. PZT를 이용한 MEMS 응용에 적합한 두께를 얻기 위하여 0.8 M의 용액을 50 ml 제조하였다. 원하는 PZT 박막의 조성은 $Zr : Ti = 53 : 47$ 이며 열처리 중 Pb의 소실을 보정하기 위하여 과량의 Pb를 첨가하도록 하였다. 상기의 조성은 PZT의 morphotropic 상경계에 해당한다. 그림 1에 MOD용 PZT 용액을 제조하는 개략도를 나타내었다. 이렇게 제작된 용액을 이용하여 약 400nm 두께의 PZT 박막을 합성할 수 있었으며 그의 전기적 특성 및 압전 특성을 그림 2에 나타내었다.

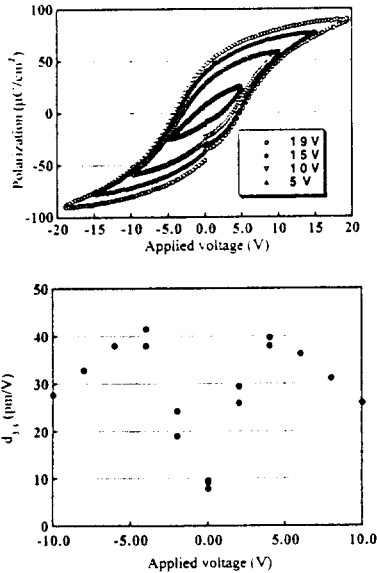


그림 2. MOD 방법에 의해 증착된 PZT 박막의 전기 및 압전 특성

2.2 원하는 멤브레인 구조를 PZT 박막의 손상 없이 제작

그림 3에 un-cooled IR detector의 제작을 위한 개략적인 그림을 나타내었다. 첫 번째 공정에서는 RIE에 의하여 실리콘을 식각한 후 phosphosilicate glass(PSG)를 증착한후 평탄화 작업을 수행한다. 이 때 PSG를 sacrificial layer(희생층)이라하며 최종 단계에서 식각되어 cavity를 제공한다. 두 번째 단계에서는 구조 물질로서 저응력 실리콘나이트라이드(Si₃N₄)를 1.5µm의 두께로 LPCVD법에 의하여 증착한다. 이 경우 그 증착 온도는 800°C 이상의 고온이며 실리콘이 과잉으로 들어가는 매우 치밀한 실리콘나이트라이드 박막이다. 이 박막은 열전도율이 낮아 un-cooled IR 센서에 매우 유리하다. 일반적으로 실리콘을 기초로하였던 MEMS 소자의 경우는 다결정성 실리콘 또는 실리콘 산화물을 구조재로 사

하부전극/PZT 구조를 구현하기 위하여 금속 박막을 증착하는 단계에서 금속과 실리콘나이트라이드의 접착 특성의 불량이라는 새로운 문제점이 나타나게 되었다. 즉 저응력의 실리콘나이트라이드와 백금의 하부 전극은 서로 적합한 접합 특성을 갖지 못하고 이에 따라 PZT 박막의 합성 자체가 어렵게 되었다. 백금의 박막을 실리콘나이트라이드에 스퍼터링 방법으로 증착하면 증착의 완료후 백금이 벗겨지거나 또는 PZT 박막의 증착 도중 벗겨지는 심각한 문제를 갖게된다. 따라서 이를 해결하기 위하여 실리콘나이트라이드 박막 위에 일종의 접착층으로써 다결정 실리콘을 LPCVD 방법으로 증착한 후 다시 TiO₂/Ti를 증착한다. 이렇게 형성된 층 위에 백금 박막을 증착함으로써 접착의 문제는 해결될 수 있었다. 이후 2.1의 방법으로 PZT 박막을 합성하였다. PZT 박막의 증착후 상부 전극으로써 상온에서 스퍼터링 방

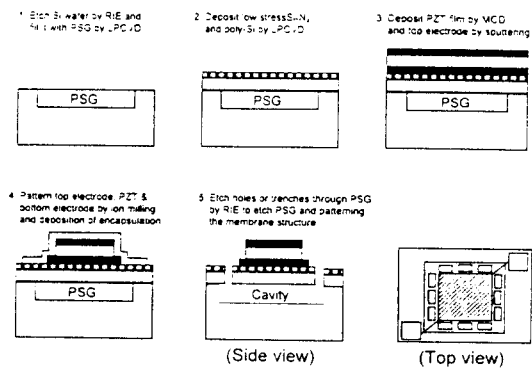


그림 3. Major fabrication steps for PZT un-cooled IR detector by surface micromachining

용하였으나 이 경우 박막에 비교적 큰 응력이 도입되어 소자의 완성 후 종종 소자의 변형 또는 기판과의 접착 문제가 발생하였다.

법을 이용하여 백금을 증착하였다. 이 경우 PZT와 백금과의 접착면에서는 문제점이 발견되지 않았다. 다음 단계로써는 이온 밀링

의한 상부 전극과 PZT 박막의 식각이다. 식각이 끝난 후 식각 전 후에서의 전기적 특성 (잔류 분극, 포화 분극 및 보자력)은 변화가 없었다. 즉 이러한 물리적 등방 식각은 박막의 전기적 성질에 어떠한 영향도 주지않는 것으로 관찰된다. 5번째 단계에서 PSG를 식각할 때 다른 박막의 불산으로부터의 식각이 발생하지 않도록 하기 위하여 encapsulation이라는 공정을 갖는데 이것은 희생층의 식각시 불산으로부터의 보호막 구실을 하는 층을 일컫는 말이다. 사용 가능한 encapsulation 용 재료는 Cr, PECVD로 증착된 Si_3N_4 또는 포토레지스터 등이다.

다음의 단계는 실리콘나이트라이드 박막의 밑에 있는 PSG를 식각할 목적으로 MEMS 소자 구조의 맨 위(이 경우는 하부 전극)에서 PSG 층까지 RIE방법으로 trench를 만든다. 이러한 trench는 식각용 불산을 PSG까지 연결시키는 통로의 역할을 한다. 이러한 trench를 통한 불산 식각이 전 공정을 통하여 가장 심각한 문제를 야기하고 비록 최종적으로 소자의 구조를 언더라도 소자의 작동이 불가능하게되는 가장 큰 원인이 된다. 비록 trench 의한 PSG의 식각은 평면적으로 관찰할 경우 매우 용이한 것으로 관찰되지만 실제 이러한 식각 공정시 PSG의 표면 뿐 아니라 encapsulation 층-상부전극-PZT-하부전극-실리콘나이트라이드 간의 계면도 불산에 노출되기 때문에 이 단계가 surface micromachining 공정의 가장 취약한 공정상의 문제점이 되며 이의 해결이 surface micromachining 공정을 이용한 un-cooled IR-detector 소자의 구현을 가능하게 하는 것이다. 그림 4는 PSG 식각시 HF에 의한 소자의 원하지 않는 식각이 일어나는 기

구를 보여주고 있다.

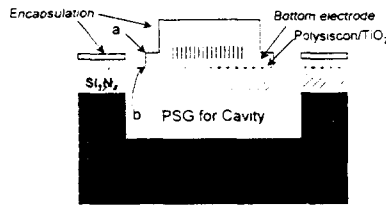


그림 4. Two direction attacking by HF vapor (a) pinholes of encapsulation layer (b) open interfaces area at trenches

2.3 모든 공정 이후 1mm x 1mm 면적의 전극 크기에서 short 현상이 없을 것

계면은 일종의 재료에서 결합이며 이러한 결합은 화학적 방법에 의한 비등방적 식각에 대한 우수한 자리로 작용하게 된다. 즉 계면으로의 식각용액의 침투로 인하여 원하지 않는 식각이 발생할 수 있다. 따라서 보다 치밀한 계면이 요구된다. 그러나 거의 완전히 개방된 형태의 구조를 갖는 하부전극구조는 다른 어떤 부분보다도 급속히 불산에 의하여 식각되어

식각 도중에 상부의 PZT가 기관과 완전히 분리되는 완전한 소자 제작의 실패를 가져오게 된다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 필자는 다음의 3가지 다른 해결방법을 도입하였다. 첫째는 하부전극 구조의 증착 후 PZT 합성 이전에 800°C의 고온에서의 열처리이다. 이 경우 불산에 의한 식각 공정시 소자의 Fail이 상당히 억제되는 효과를 얻게되었다. 그러나 이 방법 역시 전기적 성질의 격감 즉 소자의 short 확률을 크게 낮출 수는 없었다. 다음의 방법은 PSG를 식각할 목적의 trench를 hole의 형태로 바꾸는 것이다. 이 경우 불산에 노출되는 계면의 표면적 비는 trench의 경우와 비교하여 현격히 줄어들고 따라서 소자의 Fail은 상당히 줄어들게되었지만 불산에 노출되는 PSG의 표면 또한 급격히 줄어들게 되어 PSG의 완전한 식각을 위하여 상당히 긴 시간이 필요하였으며 이 때는 다시 encapsulation 층이 식각되는 문제점이 발생하였다. 다음의 해결 공정은 새로운 하부 전극의 도입으로 불산에 노

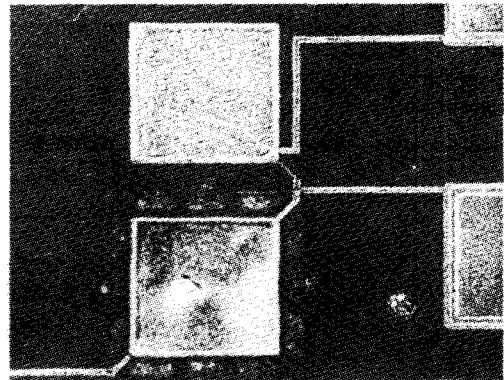


그림 5. Surface micromachining에 의해 제작된 PZT를 이용한 비냉각 적외선 감지 소자의 평면 사진

출되는 계면의 수를 감소시키는 것이다. 이를 위하여 RuO₂/Ru의 혼성 구조를 이용하였다. 이 구조를 갖는 PZT 박막의 불산 식각 전후의 전기적 특성에는 큰 차이가 없었다. 따라서 이러한 전극은 불산 식각 단계에서의 문제점을 해결하는 해결의 하나이다. 즉, 백금의 경우와는 다르게 계면이 매우 치밀하며 거대한 결함도 존재하지 않는다. 뿐만 아니라 전체적인 계면의 수도 백금의 경우보다 적어 불산의 침투 가능성이 현저히 떨어진다. 이러한 계면의 구조로 인하여 불산 식각에 대하여 안정한 특성을 갖게 되었다. 현재는 필자는 직접 Si₃N₄ 위에 백금을 buffer layer 없이 증착하는 연구와 PZT 보다 우수한 광학 특성을 갖는 PLZT 박막의 MOD에 의한 제작 공정을 수행 중에 있으며 이러한 구조는 보다 우수한 un-cooled IR-detector 제작에 매우 유용할 것으로 생각된다. 그림 5는 surface micromachining 공정으로 제작한 PZT를 갖는 un-cooled IR detector의 표면 사진이다. 이 소자는 3" 실리콘 웨이퍼를 기본으로 제작되었으며 한 웨이퍼당 9개의 다이가 각각의 다이에는 약 50개의 un-cooled IR detector 소자가 제작되었다.

3. 결 론

상기에서 기술된 것처럼 PZT 박막은 지금껏 그의 자발 분극 특성으로 인하여 비휘발성 기억용 소자의 응용을 위한 매우 유망한 재료로 선택되었고 다시 기존의 반도체 공정을 보완한 MEMS 공

정을 이용하여 새로운 분야로의 응용 가능성을 보여주고 있다. 물론 이러한 PZT 박막은 기억 소자를 위하여 응용될 때에서처럼 MEMS 소자로의 응용시에도 아직 해결해야 할 문제점들이 상당히 많이 있다. 위에서 논의된 내용은 그 문제에 일부이며 필자가 아직 접하지 못한 많은 문제점들이 우리가 PZT 박막을 MEMS 소자로 응용하는데 장애물로 존재하고 있음은 의심할 여지가 없다. 이러한 문제는 많은 연구 인력간의 상호 교류와 토의로 해결 될 수 있을 것으로 생각된다. PZT 및 PLZT 박막을 기초로한 MEMS 특히 un-cooled IR detector의 경우 한국의 박막 합성 기술과 공정 기술이 상당한 수준이므로 적절한 연구의 지원이 있다면 그 구현이 가능할 것으로 생각되며 이러한 제작공정은 MEMS 그 자체의 문제점 뿐만 아니라 많은 다른 청정실에서의 공정이 갖는 문제점을 해결해주는 해결의 역할을 할 것으로 본다. 특히 이러한 연구로부터 얻은 공정상의 Know-How는 앞으로 PZT 박막을 이용한 정보, 통신 소자의 개발은 물론이며 의료용 소자 등의 개발에 큰 역할을 하게 될 것으로 생각된다.

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. J. H. Kim, L. Wang, S. M. Zurn, L. Li, Y. S. Yoon and D. L. Polla, Integrated Ferroelectrics 15, 325(1997)
5. L. Ristic, Sensor Technology and Devices (Artech House, Boston, London, 1994), pp.401
6. Y. S. Yoon, Ceramic Technol. 12, 364(1997)
7. D. L. Polla, C. Ye and T. Tamagawa, Appl. Phys. Lett. 59, 3539(1991).
8. D. L. Polla and L. F. Francis, MRS Bulletin July 1996, pp.59
9. Ph. Luginbuhl, G. A. Racine, Ph. Lerch, B. Romanowicz, K. G. Brooks, N. F. deRoos, Ph. Ranaud and N. Setter, 8th Int. Conference on Solid State Sensor and Actuator, 1995, pp.413.
10. Y. S. Yoon, J. H. Kim, M. T. Hsieh and D. L. Polla, International Meeting on Ferroelectricity 9, 1997, Seoul, Korea
11. Y. S. Yoon, J. H. Kim, T. H. Lim, U. A. Bonne, A. M. Schmidt and D. L. Polla, MRS meeting 1996, Symposium I, Boston, USA
12. 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 : Mater. in Electronics.(1998).

< 윤순길 위원 >