

초미립자빔에 의한 PZT 후막 퇴적기법

1. 서 론

미소전기기계소자(MEMS)의 개발은 반도체가공 기술을 이용하여 센서, 액추에이터를 제작하는 것으로부터 시작되었다. 그러나 이 기술만으로는 피에조저항 또는 정전용량을 검출하는 센서나 정전력을 이용하는 액추에이터 밖에 제작할 수 없다. 특히 정전액추에이터의 경우 박막 구조이기 때문에 출력을 외부로 끌어내기 어렵고, 전극간거리를 작게 하지 않으면 큰 힘을 얻을 수 없으며, 그 제어성이 반드시 용이하지않은 않다는 결점을 가지고 있다.

이에 대해 압전효과나, 형상기억효과를 이용한 액추에이터가 제안되어 있다. 이를 실현하기 위해서는 새로운 기능재료를 Si 반도체 가공에 적용시킬 필요가 있다. 이러한 재료를 이용한 시스템이 실현되면, 압전효과나 그 역효과, 초전효과를 이용하여 한가지 재료에서 여러 가지 기능을 기대할 수 있다. 또한 형상기억효과를 이용한 소자에서는 온도 검지와 고출력의 액추에이션을 기대할 수 있다. 이 때문에 이들 재료는 스마트재료라 불린다.

여기에서는 특히 압전재료를 이용한 미소전기기계소자의 제작을 목적으로 하여, 그 압전박막 특히 성능은 우수하나 박막화가 어려운 재료인 티탄산지르코늄납(PZT) 박막을 형성하는 새로운 기법을 소개한다.

2. PZT 막의 MEMS에의 적용과 후막화, 미세가공

최근 PZT를 중심으로 한 강유전체 박막형성기술은 현저하게 진보하였다. 그러나 이는 플래쉬메모리로서의 응용을 전제로 한 것이기 때문에 두께는 기껏 1um 이하 밖에 필요하지 않다. 한편 기계소자로의 응용에 있어서는 그 용도에 의하기도 하나, 두께는 1um에서 100um를 필요로 한다(그림 1). 이 정도 두께의 성막은 종래의 퇴적기법으로서는 극히 어렵다.

한편 벌크체를 연마가공하여 제조하는 기법도 고려

되고 있으나, 기계가공에 의한 연마에서는 두께 수 10um가 한계로 생각되고 있다. 또한 전극을 붙여 기판에 접합시키는 기법도 접착제를 이용하는 방법 외에는 실용화되어 있지 않은 것이 현재의 상황이다. 또한 접착제도 그 두께의 균일성을 확보하기 위한 방법, 접착층에서의 뎀핑 등의 문제를 가지고 있다.

이와 같은 성막기술도 그러하지만 한편 형상부여(패터닝)기술도 큰 과제이다. 상술한 메모리의 가공 기술에서는 1um 이하의 막에 대해 감광제인 포토레지스트를 주로 마스크로 하여 에칭한다. 그러나 1um 이상의 막을 에칭하는 데 있어서 통상의 레지스트는 그 막 두께가 너무 얇다는 문제점이 있다. 또한 에칭 총시간이 길어지기 때문에 소자의 손상(마이크로마asking에 의한 표면의 거칠어짐, 국부적인 단락, 에칭의 불균일성)이 문제로 된다.

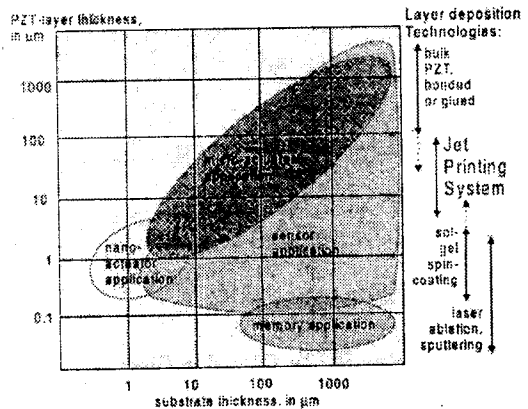


그림 1. 퇴적기법에 따른 전형적인 퇴적막 두께 범위와 PZT 막두께와 그 용도에 필요한 기판 두께에 따른 PZT막 응용 양상

이상과 같은 문제점에 대해 본고에서는 주로 일본 기계기술연구소 계면제어연구실에서 수행하고 있는

성막, 가공기술 중 특히 제트프린팅(제트몰딩)법에 대해 개괄적으로 설명하고, 또한 미소기계소자로서 이용될 수 있는 응용 가능성에 대해 소개해 보고자 한다.

3. 초미립자빔 성막기술

고속으로 가속된 미립자의 충돌현상은 예전부터 우주과학, 고전압공학 분야 등에서 관심을 가지고 연구되어 온 현상이다. 1960년대 초기에 NASA(1)는 우주먼지의 충돌 문제로서 이를 다루어 초고속충격에 관한 시뮬레이터로서 미립자의 가속기술과 함께 그 현상해명을 시도하였다. 이 연구로부터 소성과 전파속도 이상의 용력파를 일으킬 가능성 등의 여러 가지 흥미로운 현상이 발견되었고, 현재에도 이를 이용한 재료 파괴기구 등에 관한 연구가 계속되고 있다. 이 현상의 특징은, 순역학과정으로서 미립자가 가진 운동에너지를 좁은 충돌영역을 통해 단시간에 해방시키는 데 있다. 입자의 속도가 초고속으로 되면 열적 비평형효과도 기대할 수 있다. 1970년대에 들어와, 이와 같은 특징을 가진 미립자의 충돌현상을 성막기술에 이용하고자 하는 시도가 시작되었다. 즉 Tsuwa(2), Ide(3) 등은 10^{-4} Torr 이하의 진공 챔버 내에서, 입경이 서브미크론 이하의 초미립자를 정전적으로 가속하여 고속으로 재료 표면에 충돌시키는 방법에 의한 정밀한 표면 마무리 또는 기재 표면의 피막형성기법(정전미립자 충격코팅법 : EPID법)을 검토하였다. 이에 대해서는 예칭과 동시에 카본블랙이나 W, WC 등의 고용점재료를 퇴적시킬 수 있음이 확인되었고, 그 부착강도는 수 10 MPa 이상으로 보고되어 있다.

또한 1980년대에 들어 Hayashi(4, 5) 등이 초미립자를 가스과 혼합하여, 가스의 압력차를 이용하여 가느다란 노즐을 통해 가속시켜, 기판 위에 불어넣음으로써 피막을 형성시키는 가스퇴적법(Gas Deposition법)을 개발하였다. 이 기법의 특징은 서브미크론 이하의 초미립자가 극히 단시간에 반응가스의 속도와 같아지게 되어 중력의 영향을 거의 받지 않는다고 하는 성질을 이용하는 점에 있다. 두께 10 μ m 이상의 막이 형성되고 그 부착 특성도 견고한 것으로 확인되어 있다. 또한 칩 부품의 미세화에 수반되어 전착법의 대체기술로서 금속초미립자 재료를 이용한 GD법에 의한 외부전극 형성이나 반도체소자에 관련되어 이용되는 검사용 돌기상전극(6)이 계속 실용화되고 있다.

한편 이 성막기법은 미립자를 고속으로 기판에 충돌시켜 성막시킨다는 의미에서 용사기술과 유사하나, 용사법의 경우 사용하는 미립자의 입경이 1 μ m 이상이고, 열적인 에너지 지원에 의한 용융 또는 반응용

상태로 된 미립자를 불어넣어 성막시키는 기법으로서, 원리적으로 EPID법이나 GD법과는 상이하다. 그러나 최근에는 용사기술 분야에서도 Hypersonic plasma particle deposition (HPPD법)(7)이나 CVD법에서 가스중증발법(4)과 같이 고압력 하에서 일단 서브미크론 이하의 세라믹 초미립자를 생성하고, 이를 기판에 초음속으로 불어넣어 나노크리스탈막을 제작함으로써 막질의 향상이나 새로운 기능을 얻고자 하는 연구도 시작되어 있다.

4. 초미립자빔에 의한 부착, 퇴적 현상

전술한 성막현상의 성막기구에 대해 Hutchings(8) 등은 금속초미립자의 기판 상에의 충돌현상을 준정적(quasi-static) 탄성·소성이론에 의거하여 해석하고 있다. 이에 의하면 초미립자가 충돌하는 상호작용시간은 수 100 m/s의 미립자 속도와 서브미크론 전후의 입경에서는 탄성충돌의 경우와 소성충돌의 경우에 큰 차이가 없이 1ns 전후로 된다. 따라서 이와 같은 미립자의 충돌은 미소영역에의 극단시간의 중단열적 에너지 해방으로 될 것이 충분히 예상된다. Ide 등은 이와 같은 해석에 의거하여 성막 가능성을 검토하였다. 즉, 미립자의 운동에너지(E_k)가 상호작용시간 t_p (완전소성인 경우) 사이에 기판과의 접촉면적(πr^2) 내에 모두 투입되었다고 하고, 그 에너지밀도(E_p)를 구하면 아래와 같이 된다.

$$E_p = \frac{E_k}{\pi r^2 \cdot t_p} = 0.52(\rho \cdot P_m)^{1/2} V^2$$

단 P_m : 입자의 소성유동압력, ρ : 밀도, V : 입자속도이다.

초미립자가 W , 기판 재질이 Si이고 $V=500$ m/s로 하여 계산하면 약 10^{12} W/ m^2 로 된다. 이는 전자빔이나 레이저빔 조사시의 에너지 밀도에 가깝고, 따라서 충돌계면에서 용융, 증발현상이 일어날 것을 충분히 예상할 수 있다.

또한 기판재료의 소성유동압력이 이립자에 비해 충분히 크고 미립자의 모든 운동에너지가 미립자 내부에서의 소성변형 작업에 소비되는 극단적인 경우를 생각하면 충격에 의한 미립자 내부의 온도 상승(dT)은 아래와 같이 주어지,

$$dT = \frac{E_k}{JC_m} = \frac{V^2}{2JC}$$

J : 열의 일당량, C : 텅스텐의 비열(40cal/kg· $^{\circ}$ C)로부터 $dT=760^{\circ}$ C로 계산된다. 단 이 경우는 전술한

이론에서의와 같은 중단열적 과정을 고려하고 있지 않으므로 실제 효과는 그 중간일 것으로 추측되고 있다.

한편 본체의 소결현상을 생각하면 원료 분말 입자가 서브미크론 정도로까지 작아지면 그 표면에너지의 증대에 의한 소결온도의 저하효과(사이즈효과)가 알려져 있다.

이상의 고찰로부터 미립자의 충돌현상은 기판과 입자 간이나 입자들끼리의 결합을 촉진시키는 에너지 원으로 될 수 있을 것으로 예상된다. 그러나 이것만으로는 성막기구가 진정한 의미에서 해명되었다고는 할 수 없으며 향후 이에 대한 학문적인 연구 검토가 이루어져야 할 것으로 생각되고 있다.

5. 가스퇴적법에 의한 기능성 세라믹 후막 형성

가스퇴적법으로 막을 형성하는 경우, PVD, CVD 등에 비해 성막속도는 빠르고, 원료분말로 정제된 초미립자는 성막과정에서 분자 레벨까지 분해되지 않으므로 다성분계의 재료에 대해서도 조성 변화가 일어나기 어렵다는 장점이 있다. 따라서 목적에 맞는 결정 구조를 가지는 초미립자 재료를 사용하여 그 미세구조를 크게 파괴시키지 않고 퇴적시킬 수 있으면 고온 장시간의 열처리 과정을 거칠 필요없이 필요한 특성을 얻어, 그 응용 분야도 크게 확대할 수 있을 것으로 기대된다. Akedo(9, 10) 등은 이 점에 착안하여 MEMS 분야에서 이용되는 기능성 세라믹에 대해 가스퇴적법의 적용을 검토하여 보고하고 있다.

성막조건 및 장치는 그림 2에 나타난 바와 같이 기계적 분쇄법 또는 화학적 방법에 의해 제작된 초미립자 원료를 챔버 내에 가스와 혼합하여 에어로졸화시켜 수-수10 Torr 정도로 감압된 성막 챔버 내에 반송, 기판에 대해 왕복 운동하고 있는 슬릿 상의 노즐을 통해 분사시킨다. 이 때 미소한 개구부가 패터닝되어 있는 마스크를 통해 초미립자 원료분말을 기판에 분사시킴으로써 패터닝을 할 수 있다. 이 방법으로 PZT를 스테인레스 기판 상에 실온에서 후막 패터닝시킨 예에서, 5mm × 5mm의 면적에 대해 성막속도는 최고 16.7um/min로 극히 빠르고, 예칭공정없이 곡선상의 패턴을 얻고 있다. 막의 부착강도는 에폭시계 접착제를 이용하여 인장시험한 결과, 접착용재료와 인장시험용 치구 간에 파단현상이 일어나고 퇴적막은 손상되지 않아, 이로부터 Si이나 스테인레스 기판에 대해 20MPa 이상의 높은 부착력을 가진다고 보고하고 있다. 또한 퇴적막의 밀도에 대해서도, 100um 이상의 후막을 형성하여 축침식 3차원형상측정기(Stylus Profiler)에 의한 체적 측정과 고정도

전자저울에 의한 중량측정으로부터 적어도 이론밀도의 95% 정도는 됨이 확인되었다.

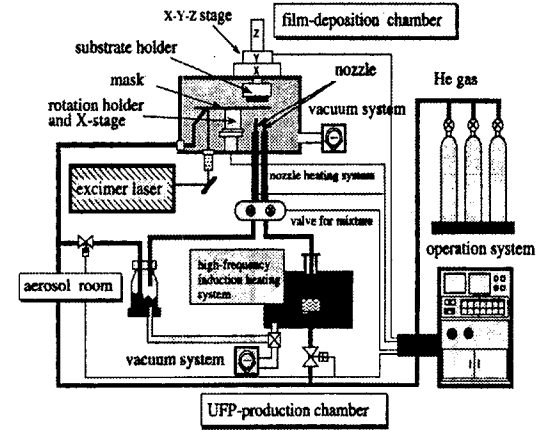


그림 2. 일본 기계기술연구소에서 시작한 제트물딩 시스템

한편 퇴적시 사용한 초미립자 원료와 이를 실온에서 가스퇴적법으로 퇴적시킨 막 그리고 이를 열처리한 경우의 결정성을, 압전재료인 PZT(페로브스카이트 구조), 연자성재료인 NiZn 페라이트(스피넬 구조), 광촉매인 TiO₂(아나타제 구조)의 세가지 재료에 대해 조사해 본 결과, 이 성막과정을 통해 어떤 결정구조를 가진 퇴적막에 대해서도 그 원료분말의 결정 구조는 유지되고 있음이 알려졌다. 그러나 이 경우 XRD 패턴에서의 회절 피크는 원료분말에 비해 브로드하게 되어, 결정자의 사이즈가 작아져 있든지, 또는 퇴적막에 불균일한 왜형이 발생되어 있을 가능성을 시사하고 있다. 한편 이 퇴적막을 500~600℃ 정도의 온도에서 열처리하면 회절피크가 예리하게 되어 결정성이 향상된다고 보고하고 있다.

강유전성에 대해서는 가스퇴적법으로 실온 퇴적된 PZT 후막의 경우 벌크재료에 비해 잔류분극은 4.9μC/cm로 상당히 낮고, 항전계도 103kV/cm로 상당히 높다. 또한 스테인레스계 캔티레버에 실온에서 PZT를 성막시켜 그 진동특성을 측정한 결과에 의하면 퇴적막의 압전정수(d_{31})는 약 25μC/N 정도로 벌크재료에 비해서는 상당히 낮으나, 실온에서 성막된 막이 액츄에이터로서 기능할 수 있음이 확인되었다는 점에서 흥미로운 결과라 할 수 있다.

상술한 바와 같이 가스퇴적법으로 제작된 PZT막

의 특성은 벌크재료에 비해 상당히 떨어진다. 그 이유로서는 결정립의 입경이 작은 점이나 분극이 불충분한 점 또는 원료분말인 초미립자가 기계적분쇄과정을 거치는 동안 그 내부에 불균일한 왜형이 크게 나타나는 점 등이 지적되고 있다. 또한 이 기법에서의 초미립자빔에는 1 μm 이상의 크기를 가진 응집체나 거친 미립자가 포함되어 있으며, 아울러 그 운동에너지와 충돌시 상호작용시간이 상이한 미립자들이 존재하는 것도 문제점으로 지적되고 있다.

6. 결 론

미립자의 충돌현상은 예전부터 여러 분야에서 흥미를 끌어왔으며, 현재는 성막기술에의 응용도 시도되기에 이르러 있으나 최근까지도 그 특징을 살린 용도는 그다지 보이지 않았다. 이에 대해 기존의 성막기법으로 대처하기에 곤란한, 수 μm 이상의 후막이 필요한 MEMS 등에서의 응용을 검토해 보는 것은 충분히 의의가 있다고 생각된다.

또한 이 성막법은 사용하는 미립자의 입경에 극히 민감하여, 기술적으로는 단일한 입경분포를 가지도록 안정 분산시킨 고품위 초미립자빔을 발생시키는 것이 중요한 과제로 되어 있으며, 더욱이 성막기구에 대해서도 아직 불명확한 점이 많으므로 이를 규명하는 것도 극히 중요하고도 흥미로운 분야라 할 것이다. 마지막으로 원료분말의 특성을 살린채 저온에서 각종 기판에 대해 성막시킬 수 있는 기술이 확립된다면, 후막 용도에 한하지 않고 그 응용 분야는 더욱 더 확대 될 것으로 예상할 수 있다.

참 고 문 헌

1. H. Shelton, C. D. Hendricks and R. F. Wuerker : J. Appl. Phys., 31, 1243(1960).
2. 津和秀夫, 明田勇藏, 井出敬 : 情密機械 38, 37 (1972).
3. 井出敬, 森勇藏, 紺田功, 井川直哉, 八木秀次 : 情密工學學會誌 57, 143 (1991).
4. 林主稅, 上田良二, 田崎明編 : 超微粒子(三田出版, 1988).
5. S. Kasyu, E. Fuchita, T. Manabe and C. Hayashi : Jpn. J. Appl. Phys. 23, L910 (1984).
6. 淵田英嗣 : レアメタルニュース 1888, 4 (1998).
7. N. P. Rao, et al. : J. Aerosol Sci. 29,707 (1998).
8. I. M. Huchings : J. Phys. D : Appl. Phys. 10, L179 (1977).
9. J. Akedo, M. Ichiki, K. Kikuchi, and R. Maeda : Proc. IEEE the 10th Ann. Int. Workshop on Micro Electro Mechanical Systems '97, Nagoya, Japan, January 26-30, p. 135 (1997).
10. J. Akedo, M. Ichiki, K. Kikuchi and R. Maeda : Sensors & Actuators A-Phys. 69, 106 (1998).

<이동희 위원(수원대학교 전기전자공학부)>