

멤브레인 구조를 위한 DLC 박막의 특성에 관한 연구

이태용, 김응권, 박용섭, 홍병유, 송준태, 박 영
성균관대학교, 한국철도기술원

A study of properties of DLC films for membrane structure

Tae-Yong Lee, Eung-Kwon Kim, Yong-Seob Park, Byungyou Hong, Joon-Tae Song, Young Park
SungKyunkwan Univ., Korea Railroad Research Institute

Abstract

The Hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) thin films are deposited to fabricate supported layer on silicon substrate with a closed field unbalanced magnetron(CFUBM) sputtering system. This study focuses on the characteristic of Diamond like carbon (DLC) films and $Pb(Zr,Ti)O_3$ (PZT) films for membrane structure. The deposition rate and the surface roughness of DLC films decrease with DC bias voltage. hardness is 26 GPa at -200 V. Interface of DLC/Si and Pt/DLC layers was excellent.

Key Words : Hydrogenated amorphous carbon, CFUBM, PZT

1. 서 론

최근 실리콘기술과 접목하여 압전 박막 소자에 대한 소형 전자부품 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 PZT 박막은 강유전성, 압전성, 초전성 및 전기광학 특성을 갖추고 있어 비휘발성 기억소자 FRAM (Ferroelectric Random Access Memory), MEMS (Micro Electro Mechanical Systems) 응용을 위해 가장 광범위하게 사용되고 있다[1]. 또한 MEMS 응용분야 가운데 PZT 박막을 사용하여 FBAR (Film Bulk Acoustic Resonator) 제작시 PZT의 전기기계결합계수가 크기 때문에 FBAR 응용에 적합하다[2].

FBAR은 에어갭, 멤브레인, 브래그 리플렉터형 구조로 제작방법에 따라 3가지 유형이 보고 되고 있다[3]. 이들 구조 가운데 멤브레인형 공진기는 구조가 간단하고 제작이 쉽다는 장점을 가지고 있다. 반면 압전현상 시 상부의 하중에 의한 지지층의 붕괴를 초래하는 stiction 현상을 보이고 Pt전극과 실리콘 기판 사이의 부착력이 나빠서 계면특성이 좋지 않은 단점을 지닌다. 이를 극복하기 위하여 실리콘(Si), 실리콘 산화막(SiO_2), 실리콘 나이트라이드(Si_3N_4) 위에 티타늄계열의 버퍼층을 형성하여 응용하고 있지만 박막의 전기, 유전특성에서 버퍼

층의 첨가로 인한 누설전류 및 유전율을 저하하는 원인으로 작용하고 있다[4]. 결국 이들 특성들은 공진 특성에 영향을 미치거나 FBAR 제작공정의 스텝을 증가시키는 원인이 된다. 따라서 지지층으로서 강도와 박막자체의 스트레스, 계면특성이 우수한 박막으로 버퍼층을 가지지 않은 실리콘 질화막을 대체하는 물질 연구가 필요하며 현재 이러한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 이번 논문에서는 멤브레인형 FBAR에 적용하기 위한 DLC 박막의 지지층 특성을 향상하는 데 초점을 두고 연구를 진행하였다. 그 지지층으로 적용하기 위한 DLC 박막 증착의 조건과 구조 및 기계적 특성 변화를 DC 바이어스전압의 변수를 두고 평가하였다.

2. 실험

본 연구에서는 DLC 박막의 증착을 위하여 비대칭 마그네트론 스퍼터링 시스템과 $Pb(Zr,Ti)O_3$ 박막의 증착을 위하여 RF 마그네트론 스퍼터링을 사용하였다. 기판으로는 Si (100) 웨이퍼를 사용하였으며 기판은 아세톤, 메틸알콜, 증류수 속에서 각각 10분간 초음파 세척하는 organic cleaning 법으로 세척한 후에 질소가스로 수분을 제거하였다. 챔버내 불순물에 의한 박막의 오염을 최소한으로 줄이기

위해 초기진공을 5×10^{-6} torr 이상의 진공도를 유지하였다. 상하부의 Pt 전극 성장에 사용된 RF 마그네트론 스퍼터링 시스템(Vacuum Science)은 RF 주파수가 13.56 MHz이고 15~400 W의 출력을 가지고 있다. DLC 타겟은 지름이 100 mm이고 순도가 99.999 % 인 그래파이트를 사용하였으며 PZT 타겟은 Zr/Ti mole 비가 52/48인 단일 세라믹 타겟(순도 99.9 % Super - conductive company)을 사용하였고 고온성장시 발생하는 Pb 휘발을 보상하기 위하여 5 mole%의 Pb를 excess로 첨가 하였다.

DLC 박막 증착을 위하여 DC bias를 0~-200 V 까지 변화시켰으며 플라즈마 가스는 Ar 과 C2H2 를 혼합하여 사용하였고 DLC 박막의 증착조건을 표 1에 나타내었다. PZT 박막의 증착을 위하여 플라즈마 가스는 Ar과 O2를 혼합하여 사용하였고 증착조건을 표 2에 나타내었다. PZT 박막의 열처리 는 할로겐 램프 가열방식인 RTA (rapid thermal anneal)법을 이용 하였다. 증착된 박막의 분석은 α -step profilometer를 사용하여 증착물을 측정하였고 Raman 분광으로 DLC 박막의 구조적인 분석을 하였으며 경도는 Nanoindenter와 표면 조도 관측을 위해 AFM (Atomic force Microscopy)을 사용하였다. 또한 PZT 박막의 결정화 여부와 결정상의 규명을 위하여 X-ray diffractometer (Mac Science M1 8XHFSRA, Cu target, 1.54Å, Ni filter)를 사용하여 θ -2 θ X선회절의 범위에서 분석하였으며, 증착된 박막의 미세구조는 scanning electron microscopy (Philips XL30FEG ESEM)를 이용하여 후열처리 이후 PZT 박막의 미세구조를 관찰하였다. PZT 박막의 전기적 특성 측정을 위하여 금속도트 마스크를 이용 PZT 박막의 상부에 rf-magnetron sputtering 방법으로 Pt를 3.63×10^{-4} [cm²] 크기로 증착하여 Metal-Ferroelectric-Metal 구조의 캐패시터를 형성하였다. PZT 박막의 Hysteresis loop 특성은 Radiant 사의 RT-66A를 이용 virtual ground mode에서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림1은 증착된 DLC 박막의 두께에 따른 증착률을 그림 1에 나타내었다. DC 바이어스가 증가함에 따라 증착률은 점차 감소하는 것을 알 수 있

표 1. DLC 박막의 증착조건.

Table 1. Deposition condition of DLC thin film.

Deposition Parameter	Condition	
Base Pressure	2×10^{-5} Torr	
C2H2 gas	20 sccm	26 sccm
Ar gas	18 sccm	20 sccm
Working Pressure	10 mTorr	
Target power density	30 W/cm ²	
Distance between substrate and target	60 mm	
Substrate bias voltage	0~-200 V	
Deposition Time	190 sec	

표 2. PZT 박막의 증착조건.

Table 2. Deposition condition of PZT thin film.

Deposition Parameter	Condition
Base Pressure	5.0×10^{-6} Torr
working pressure	1.2×10^{-4} Torr
Ar/O ₂ gas ratio	18:2
Working Pressure	3, 10 mTorr
RF power	150 W
Distance between substrate and target	70 mm
Deposition temperature	300 °C
Deposition Time	75 min

다. 이것을 통하여 바이어스가 증가시 박막의 균일도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 이유는 플라즈마 내에서 높은 에너지를 얻은 양이온이 박막으로부터 도출되었다고 사료된다[5]. 그림 2는 DLC 박막의 Raman 분광분석 결과이며 이는 Gaussian fitting 을 이용하였다. disordered micro-cryatalline graphite에 의한 D밴드는 1363에서 G밴드는 1577에서 나타난다. D밴드와 G밴드가 낮은 wavenumber로 이동하는데 이는 sp³ 결합의 증가로 인한 DLC 박막의 tribological 특성이 증가함을 알 수 있다[6].

그림 3에 DC 바이어스의 변화에 의한 DLC 박막의 표면을 AFM 이미지를 나타내었고 그림 4에서는 입력 DC 바이어스에 따른 DLC 박막의 rms roughness 값을 나타낸다. DC 바이어스가 증가함에 따라 이온들의 활성화로 인하여 표면의 거칠기가 감소한 것을 알 수 있었다[7].

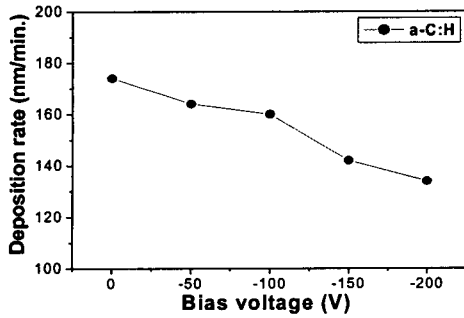


그림 1. DC 바이어스 전압의 변화에 따른 증착률.
 Fig. 1. Deposition rate of the DLC film with different DC bias voltage.

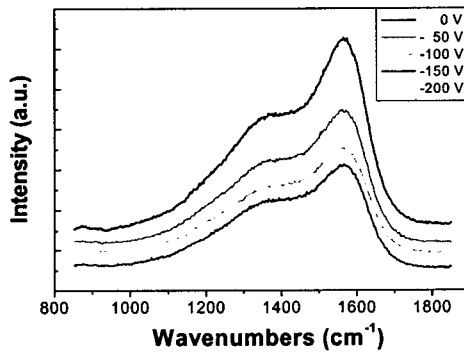
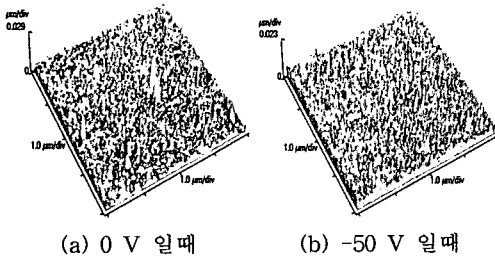
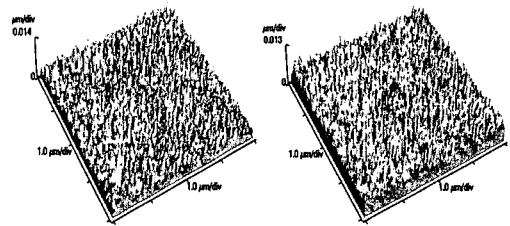


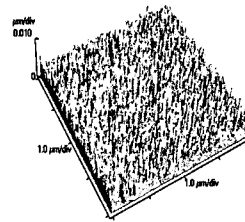
그림 2. DC bias 변화에 따른 DLC 박막의 Raman spectra.
 Fig. 2. Raman spectra of DLC film with different DC bias voltage.



(a) 0 V 일때 (b) -50 V 일때



(c) -100 V 일때 (d) -150 V 일때



(e) -200V 일때

그림 3. DC bias 변화에 따른 DLC 박막의 AFM 이미지.

Fig 3. AFM image of DLC film with Different DC bias voltage.

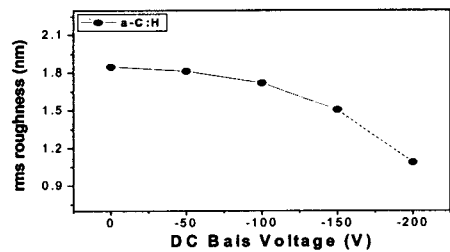


그림 4. DC 바이어스 전압에 따른 DLC 박막의 표면 거칠기 변화.

Fig 4. RMS roughness of DLC film with different DC bias voltage.

그림 5에 DC 바이어스 변화에 따른 DLC 박막의 경도를 나타내었는데 0 V에서 14 GPa 이고 -200 V에서 26 GPa로 DC 바이어스의 증가에 따라 박막의 경도가 커지는 것을 알 수 있다. 특히 -200 V에서 26 GPa의 경도를 갖는데 이는 일반적인 Si₃N₄[8] 박막의 경도인 18GPa 보다 높다는 것을 알 수 있다.

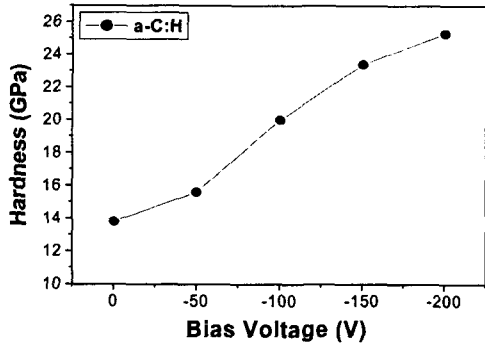
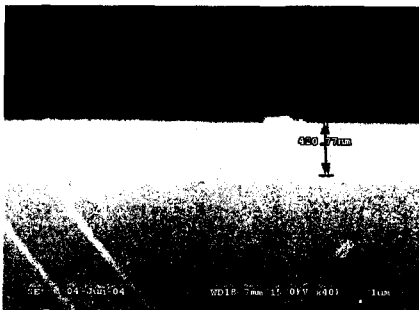


그림 5. DC 바이어스 전압에 따른 DLC 박막의 경도.

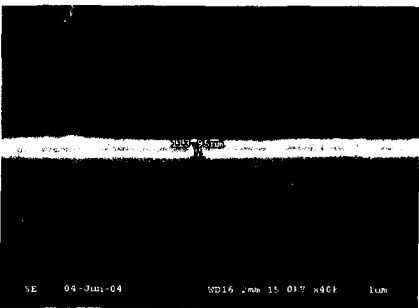
Fig 5. Hardness of DLC film with different DC bias voltage.

그림 6은 DLC/Si 층과 Pt/DLC 층의 계면 상태를 SEM 이미지로 나타내었다. 계면 상태를 보면 각 층의 계면이 우수하게 형성된 것을 알 수 있다.

위에서 보듯 높은 경도와 낮은 rms roughness 값과 우수한 계면 상태로 인하여 기존의 Si₃N₄ 지지층을 대체 할 수 있는 가능성을 보인다.



(a) DLC/Si layer



(b) Pt/DLC layer

그림 6. 계면 상태의 SEM 이미지.

Fig. 6. interfacial condition of SEM image.

PZT(52/48) 박막의 XRD 패턴을 그림 7에 나타내었다. PZT 박막은 RTA로 열처리 하였고 XRD 패턴의 (110) 피크는 PZT 박막의 주 피크로써 c축으로 성장이 잘 되었고 perovskite 구조를 보인다.

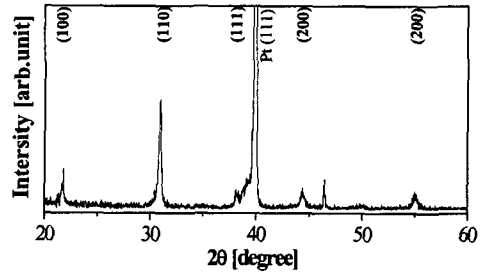


그림 7. PZT 박막의 XRD 패턴.

Fig. 7. The XRD pattern of PZT films.

그림 8에 SEM 이미지에 의한 PZT 박막의 결정 모양을 나타내었고 PZT 박막의 강유전 특성을 그림 9에 나타내었다. 그림에 나타난 이력곡선은 모두 전형적인 압전 특성을 나타냈다. 1 μm에서 증착된 PZT 박막의 잔류분극과 항전계는 각각 6.147 μC/cm², -3.438 V이다. PZT 박막의 이력곡선 모두 전계의 방향으로 다소 shift 되어 비대칭 모양을 보이고 있다. 이와 같은 특성은 PZT 박막과 전극 사이에 공간 전하가 축적되어 그만큼의 전계가 유도된 것으로 사료된다.

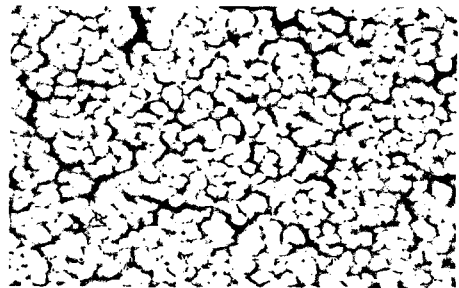


그림 8. PZT 박막의 SEM 사진.

Fig. 8. The SEM image of PZT films.

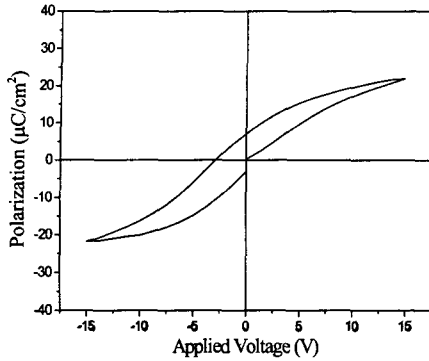


그림 9. PZT 박막의 hysteresis 곡선.
 Fig. 9. The hysteresis loop of PZT films.

4. 결론

본 연구에서는 CFUBM 스퍼터링 시스템을 이용하여 DLC 박막을 증착하였다. DLC 박막의 특성으로써 증착률은 -200 V에서 135 nm/min 이었고 Raman 분광분석을 통하여 D 밴드와 G 밴드의 위치가 낮은 wavenumber로 이동하는 것을 알 수 있는데 이는 sp^3 결합의 증가와 DLC 박막의 특성이 증가함을 의미한다. 또한 -200 V에서 rms roughness는 11.5 nm 였고 경도는 26 GPa 이었으며 SEM 이미지로 DLC 박막의 우수한 계면 상태를 확인 하였다. DLC 박막위에 Metal-Ferroelectric-Metal 구조의 캐패시터를 형성하여 우수한 PZT 박막의 압전 특성을 확인하여 지지층으로써 DLC 박막의 가능성을 검증하였다.

참고 문헌

[1] 이규일, 강현일, 박영, 박기엽, 송준태, " RF-sputtering법으로 증착한 PZT박막의 타겟의 Pb 함량에 따른 전기적 특성에 관한 연구", 한국전기전자재료학회, 전기전자재료학회논문지, Vol. 16, No. 3, p.186, 2003.

[2] Tian-Ling Ren, Yan-Xiang Liu, Jian-She Liu, Li-Tian Liu, Zhi-Jian Li, "PZT based bulk acoustic wave RF filters", Solid-State and Integrated-Circuit Technology, vol. 1, Issues 22-25, p.726 - 729, 2001.

[3] 강유리, 김용국, 김수원, 주병권, "Flexible 마이

크로스시스템을 위한 압전 박막 공진기의 설계 및 제작", 한국전기전자재료학회, 전기전자재료학회 논문지, Vol. 16, No. 125, p.1224, 2003.

[4] Kazuhide Abe, Hiroshi Tomita, Hiroshi Toyoda, Motomasa Imai and Yukari Yokote, "PZT Thin Film Preparation on Pt-Ti Electrode by RF Sputtering", Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 30. 2152-2154, 1991

[5] 강대환, 김기범, 김태호, 이지화, "ECR-PECVD 법으로 증착한 다이아몬드상 카본 박막의 구조와 성질에 미치는 기판 rf 바이어스의 영향", 대한금속재료학회지, vol. 33, No. 138, p. 99, 1995.

[6] D. Beeman, J. Silverman, R. Lynds, and M.R. Anderson, "Modeling studies of amorphous carbon", Phys. Rev. B 30, p.870, 1984.

[7] D. Sheeja, B. K. Tay, S. P. Lau, and Xu Shi, "Hydrogen contents and adhesive strength of DLC coatings prepared under different substrate bias voltage", Wear, vol. 249, p. 433. 2001.

[8] H. Kawaoka, T. Kusunose, Y-H. Choa, T. Sekino and K.Niihara, "Precise property control in silicon nitride ceramic by α/β phase ratio control", Journal of Ceramic Processing Research, vol. 2, No. 2, p.51~53, 2001