

MEMS 소자로의 응용을 위한 Pb(Zr,Ti)O₃ 강유전체 박막의 압전 특성

김승현, 신현정*, 윤영수**

이노스텍(주) 기술 연구소, *국민대학교 신소재공학부, ** 건국대학교 신기술 융합과

shkim@inostek.com

1. 서 론

21세기 지식 정보 시대에 요구되는 미래 첨단제품의 특성은 극소형, 고밀도, 대용량, 고속, 다기능, 저전력형으로 예상되므로, 우리나라를 비롯한 기술 선진국의 연구 개발 역시 이러한 고부가가치 첨단 제품의 경박단소화 기술 개발에 집중될 것이며, 광전 복합 부품의 극소화를 통해 성능 및 가격 경쟁력의 향상을 물론 에너지와 자원의 경제적 활용을 동시에 추구하고자 할 것이다. 이러한 변화 속에서 21세기를 주도 할 핵심 기술 중의 하나로 인식되어 있는 MEMS 기술은 기존의 타 첨단 기술에 비하여 기술 역사는 짧지만, 여러 기술과의 융합 및 접목을 통해 기존 시장의 효과적인 진출 및 거대한 신시장 창출이라는 잠재력을 키워왔다. 이로 인해, 1980년대 초부터 미국, 유럽, 일본 등 기술 선진국에서는 MEMS 기술을 이미 국가적인 차원의 기술 선점이라는 명제 하에서 연구 개발 및 상용화에 박차를 가하여 왔다.

MEMS (Micro Electro Mechanical System) 기술은 Micro System, Micro Machining, Micro Mechatronics와 같은 용어로서 혼재되어 사용되어 있고, 국내에서는 초소형 미세 구동 소자 기술로도 불리우고 있다.¹⁻³⁾ 현재 MEMS 기술은 흔히 미세 가공 기술로만 인식되어 있는 경우가 많으나, 실제로는 소자를 구동시키는 핵심 박막 재료 및 증착 기술에도 많은 관심을 가져야 하며, 소자의 완성도라는 측면에서 보면 많은 부분이 이러한 기술이 핵심임을 부인할 수 없다.

특히, 최근에는 강유전체 박막을 MEMS 소자로 응용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 실제로 강유

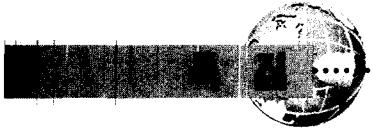
전체 박막의 대표적 선두 주자인 Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT) 박막은 기존에 사용되어 오던 ZnO나 SiO₂에 비하여 압전특성이 훨씬 우수하기 때문에 압전 MEMS 소자로의 적용에 보다 용이하다고 인식되어 왔다.¹⁻⁵⁾ 그러나, 많은 노력에도 불구하고 bulk 재료에 비해 현재까지 박막으로서의 PZT는 특성 변수에 대한 이해와 관련된 특성의 정확한 측정 방법 등의 보고가 상반되어 있어 실제 소자로의 적용에 대해 많은 혼란이 야기되어 있는 것이 사실이다.^{5,6)}

본 논문에서는 이러한 문제점들에 대하여 조금이나마 이해도를 높이고 적합한 용도로서의 적용을 위해 실제 MEMS 소자로의 응용에 있어서 핵심 부분을 차지하고 있는 강유전체 Pb(Zr,Ti)O₃ 박막의 압전특성 및 그 특성에 영향을 미치는 변수들을 살펴보고자 하였으며, 압전 특성 측정 방법에 대한 문제점 및 정확성, 그리고 실제 소자로의 응용 예에 대하여 기술하고자 하였다.

2. PZT 박막의 압전 특성에 영향을 미치는 변수들

일반적으로 PZT 박막의 압전특성은 bulk ceramics에 비해서 30 ~ 75 % 정도 떨어지는게 현실이다. 이의 원인으로는 압전 및 유전특성에 영향을 미치는 domain wall의 기여도가 떨어지고, substrate clamping 효과와 불충분한 poling 등 여러가지 원인이 있을 수 있으나, PZT 박막 자체로 보면 박막의 미세구조 차이, 조성 변화, 박막의 방향성, 두께, 그리고 사용한 기판 상태 및 하부구조의 공정상의 변화 등이 큰 변수로 작용함을 예로 들 수 있다.⁴⁻¹³⁾

PZT 박막의 압전특성에 영향을 미치는 변수들은 위와



같이 일일이 열거하기가 곤란할 정도로 많기 때문에 본 고에서 모두 다 다루기는 불가능하다. 따라서, 본 논문에서는 그 중 가장 심각하게 영향을 미치는 인자들과 빈번히 접하는 변수들에 대해서 몇 가지만 기술하고자 하였다.

2-1. Zr/Ti 조성에 따른 압전특성

이미 잘 알려진 바와 같이 PZT bulk ceramics에 있어서는 조성 (Zr/Ti의 비)에 따라서 압전 및 유전특성이 현저하게 달라진다. 일반적으로 bulk ceramics에서는 가능한 많은 수의 분극방향 및 지속적인 extrinsic contribution으로 인해 morphotropic phase boundary (Zr/Ti = 52/48)에서 압전 및 유전 특성, 그리고 분극값이 가장 크게 나오는 것으로 보고되어 있다.⁵⁻⁸⁾ 그러나, 상대적으로 박막에서는 이에 대한 체계적인 연구가 크게 부족한 것이 현실이며, 조사된 문헌에서도 많은 상반된 결과가 보고되어 있다. 이는 측정 방법에 따른 차이 일수도 있으며 사용된 시편의 특성 차이 및 공정 조건의 변화에서 올 가능성도 배제할 수가 없다. 본 연구진은 이와 같은 가능성을 배제하기 위하여 동일 시편을 여러 우수한 해외 연구 기관에 의뢰하여 방법 별로 비교 분석을 하였다. 물론 잘 알려진 바와 같이 압전 특성의 절대값은 측정 방법 별로 현저히다르고 표준화 되어 있지 않기 때문에 알 수는 없지만 어떠한 조성이 가장 적합한 가에 대한 추세 및 동향은 파악이 가능할 것으로 판단하였다. 실험에 사용 된 조성은 PZT의 결정학적 특성에 따라 크게 3가지, 즉 tetragonal symmetry (Zr/Ti = 30/70), morphotropic phase boundary (Zr/Ti = 52/48), rhombohedral symmetry (Zr/Ti = 70/30), 로 나누었으며, 사용 된 박막의 두께는 1 μ m 였다.

Fig. 1은 독일의 aixACCT에서 측정한 double beam laser interferometer의 결과를 나타낸 것이다. 일반적으로 double beam laser interferometer는 alignment가 가장 중요하지만, 다른 측정 방법에 비해서 wafer bending effect 등의 source of error를 피할 수가 있고 작은 변위량의 측정에 적합하므로 비교적 신뢰성이 높은 측정 방법이라고 할 수 있다. 일반적인 alignment는 X-cut quartz로 진행하며, 정확한 값은 $d_{11} = 2.3 \text{ pm/V}$ 이다.

Fig. 2는 동일 시편을 일본의 Shonan Institute of Technology의 Hiroshi Maiwa 교수와 NCSU의 Alexei

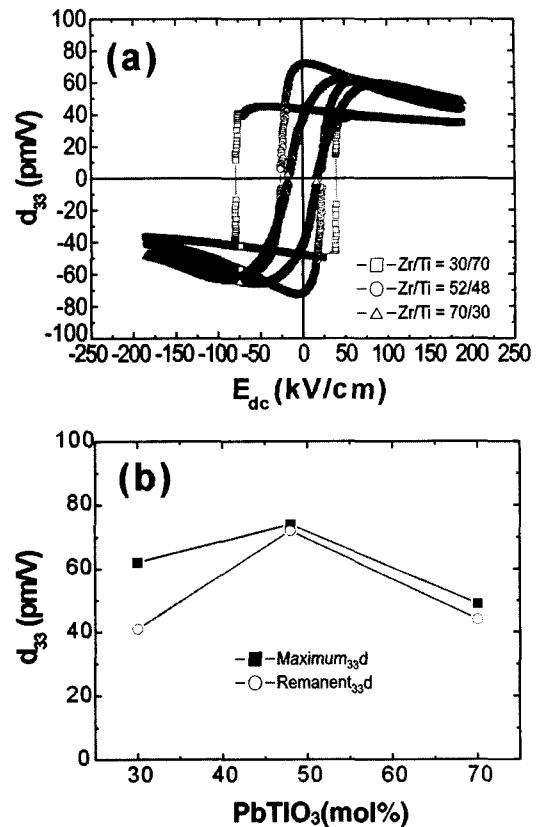


Fig. 1. (a) d_{33} - V hysteresis loops and (b) effective piezoelectric coefficients d_{33} for 1 μm - thick PZT films with different compositions.

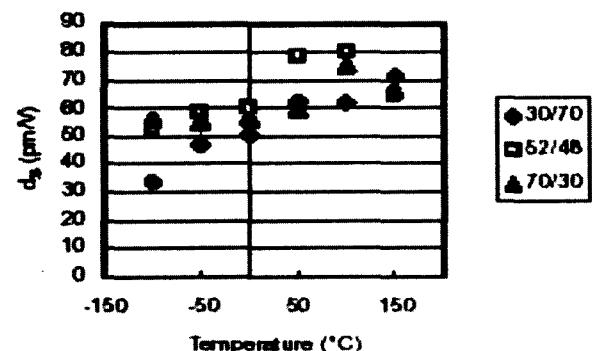


Fig. 2. Temperature dependent d_{33} values of 1 μm - thick PZT films as a function of Zr to Ti ratio using PFM.

Gruvermann 교수가 PFM (Piezoresponse Force Microscopy)으로 측정한 결과이다. PFM은 압전 반응을 시각화할 수 있는 장점이 있고, 작은 변위량의 측정에 가장 적합하다고 할 수 있으나 tip과 시편의 interaction 및

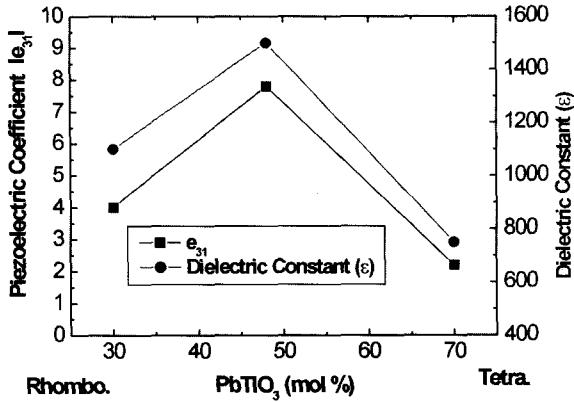
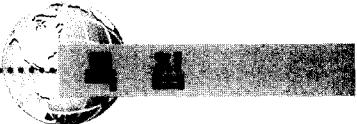


Fig. 3. e_{31} values of $1 \mu\text{m}$ -thick PZT films as a function of Zr to Ti ratio using wafer flexure technique.

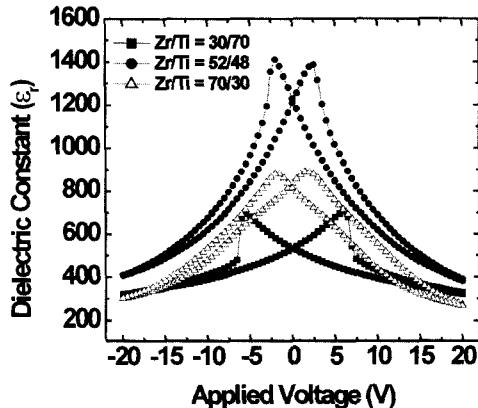


Fig. 4. The voltage dependence of dielectric constants for three different compositions.

wafer bending effect가 측정 변수에 포함 된다는 점에서 심각한 단점을 내포하고 있다고 할 수 있다.

Fig. 3은 Penn. State University의 Susan Trolier-McKinstry교수가 wafer flexure technique으로 e_{31} 을 측정한 결과를 나타낸 것이다. 이 방법 또한 불안전한 uniaxial 또는 biaxial stress loading condition에 따른 additional loading mode에 의해서 값이 변화한다는 단점이 있어 정확한 압전 특성 값의 측정 방법으로서의 신뢰성은 다소 부족하다고 할 수 있다. 이외에 pneumatic loading 방법으로도 측정을 하였으나, 압전 특성의 절대 값이 너무 크게 나와 본 논문에서는 배제하기로 하였다 ($> 300 \text{ pC/N}$).

이상의 결과에서 흥미로운 사실은 다양한 측정 방법에도 불구하고 bulk ceramics와 마찬가지로 PZT 박막의 압전특성은 morphotropic phase boundary에서 최대가 된

다는 것이다. 또한 이러한 동향은 bulk ceramics에서와 같이 유전특성에 비례하며, 분극값에는 큰 영향을 받지 않는다는 것이었다 (Fig. 4, Fig. 5). 따라서, 압전 MEMS 소자로의 적용을 위한 PZT 박막은 유전상수값이 큰 morphotropic phase boundary ($\text{Zr/Ti} = 52/48$) 조성이 적합함을 알 수 있다.

2-2. 박막 두께에 따른 압전특성

PZT 박막의 압전 MEMS로의 응용을 위해서는 두께에 대한 특성 변화 연구 또한 중요하다. 일반적으로 PZT

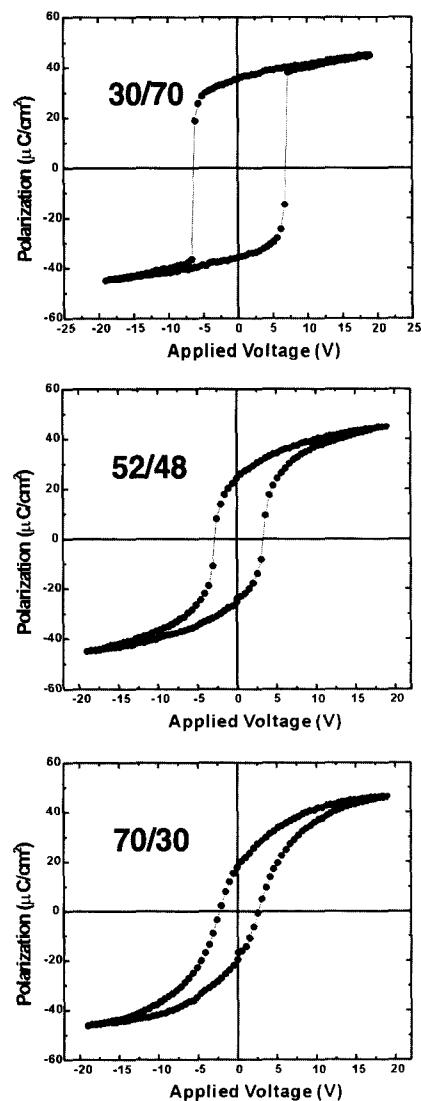


Fig. 5. Ferroelectric hysteresis loops of PZT films measured at room temperature using a RT 6000S ferroelectric tester.

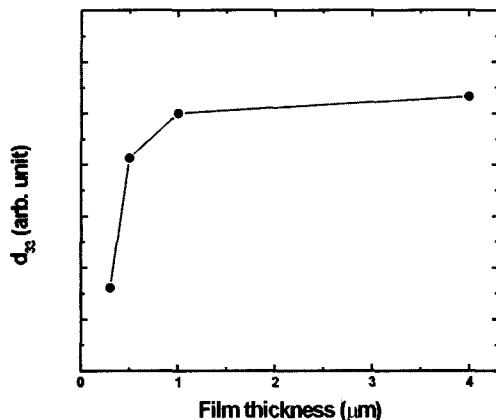
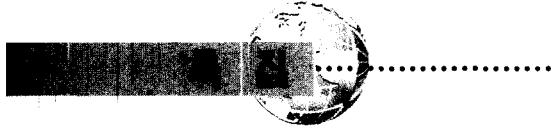


Fig. 6. Thickness dependent d_{33} values of PZT films using a double beam interferometer.

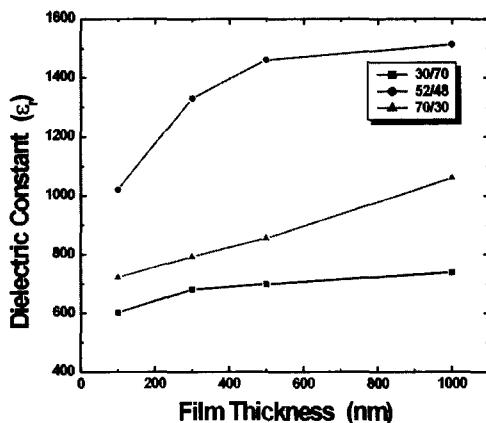


Fig. 7. Thickness dependent dielectric constant values of PZT films as a function of Zr to Ti ratio.

박막은 두께가 감소함에 따라서 substrate에 의한 clamping effect가 현저하게 증가하고, 극히 제한된 extrinsic contribution, 그리고 박막의 두께 감소에 따른 size effect에 의한 물성 저하 현상이 심각하게 나타난다. 따라서, MEMS 소자의 응용에 적합한 박막의 두께를 선정하는 것 또한 중요한 연구라고 할 수 있다.

Fig. 6과 Fig. 7은 100 nm~4 μm 까지의 두께에 따른 PZT 박막의 압전특성을 double beam laser interferometer로 측정한 결과와 유전 상수 값을 나타낸 것이다. 두께가 증가함에 따라서 압전특성이 향상됨을 나타내고 있으며, 유전 상수값 또한 증가됨을 나타낸다. 두께가 100 nm에서 500 nm까지는 압전특성이 급격하게 증가됨을 알 수 있으며, 500 nm 이상에서는 완만하게 증가됨을 알 수 있다. 이상의 결과에서 압전 MEMS 소자로

의 응용을 위한 PZT 박막의 두께는 500 nm 정도는 되어야 적절한 변위를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

2-3. 박막 결정성장 방향에 따른 전기적 특성

압전 MEMS 소자에 적합한 morphotropic phase boundary 영역은 실제적으로는 rhombohedral 보다는 tetragonal 영역에 가깝다. 이 경우는 복잡하기는 하지만 단결정의 경우, 자발분극이 일어나는 결정 축이 c축이 되기 때문에 (001) 방향으로 배향되었거나 c축에 가까운 (111) 방향으로 배향된 박막에서의 자발분극이 가장 우수하다. 또한 (001) 또는 (111) 방향으로 배향되었을 때는 박막 내의 domain이 180° 로 형성되어 switching이 용이하기 때문에 박막의 전기적 피로현상에 대한 저항성 역시 가장 크다고 할 수 있다. 반면 a축인 (100) 방향에서는 유전상수는 최대가 되지만 자발분극이 0이고 domain이 switching이 불가능한 90° 로 이루어져 있기 때문에 압전 소자로의 응용에는 적합하지 않다.

박막의 배향성을 조절하는 방법으로는 박막제조시에 건조 및 열처리 조건을 변화시키거나 Pt전극과 Si기판사이의 부착력을 높이기 위한 Ti층의 확산을 이용하여 nucleation을 조절하는 등 다양한 방법 등이 보고되고 있으나, 이러한 기존방법들은 성장시키고자 하는 결정 방향에 따라 공정조건을 변화시켜야 하며, 공정조건이 변화되었을 때에는 박막의 미세구조 및 전기적 특성 등이 모두 달라지기 때문에 순수한 배향성에 대한 영향을 고려하기 어렵고 공정변수의 작은 변화도 배향성에 영향을 미치기 때문에 재현성의 신뢰도를 예측하기 어렵다.¹⁴⁻²¹⁾

이론적으로 박막의 배향성은 박막과 기판 및 기판에 부착된 하부전극의 배향성과의 격자일치를 이루었을 때

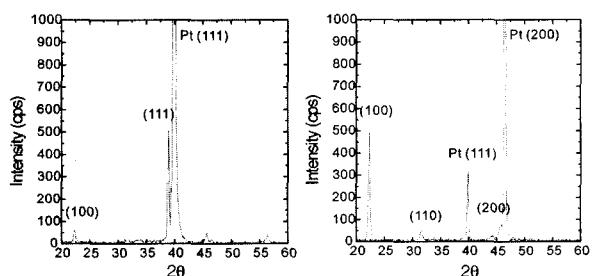


Fig. 8. XRD patterns of PZT thin films on (a) (111)-textured Pt and (b) (100)-textured Pt.

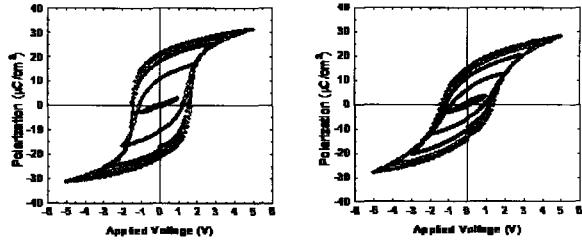
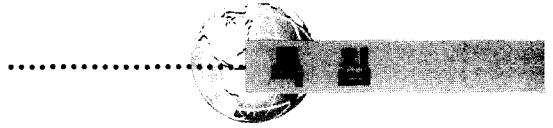


Fig. 9. Polarization (P) - voltage (V) hysteresis loops of (a) (111)-oriented PZT on (111)-textured Pt, and (b) (100)-oriented PZT on (100)-textured Pt.

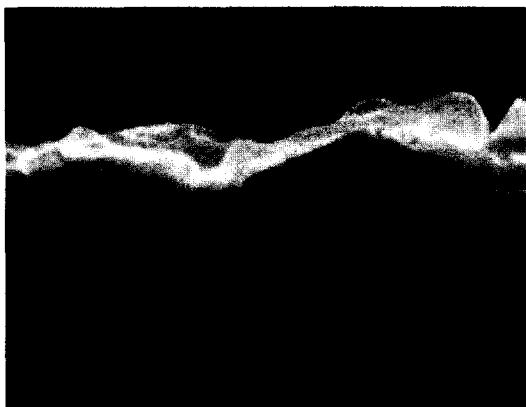


Fig. 10. Peeling-off phenomena of Pt on Si_3N_4 membrane due to stress.

가장 낮은 nucleation energy를 갖기 때문에 기판 및 기판에 증착된 하부전극의 방향성에 따라 가장 크게 영향을 받는다고 볼 수 있다. 본 연구에서는 하부전극의 배향성 조절 기술을 이용하여 성공적으로 박막의 배향성을 조절할 수 있었으며, 이 경우에는 전극의 방향성 외에는 기판의 구조 및 박막제조시 박막의 방향성 조절을 위한 공정조건이 모두 동일하기 때문에 박막의 배향성 조절에 높은 신뢰도를 나타낸다. Fig. 8은 하부전극의 배향성을 이용하여 PZT박막의 배향성을 조절한 박막의 XRD 패턴을 보여주는 그림이다. 전극의 방향에 따라 90 % 이상의 우선 배향도를 갖는 PZT 박막을 얻을 수 있었다. Fig. 9는 tetragonal symmetry인 PZT 박막의 배향성에 따른 polarization-voltage 이력곡선을 나타낸 것이다. 앞에서 설명한 바와 같이 (111) 방향은 180° domain으로 형성되어 switching이 용이하고 분극방향인 c축과 유사한 방향이기 때문에 높은 분극값과 낮은 인가 전압에서도 전형적인 이력곡선을 나타내고 있다. 반면 분극방향인

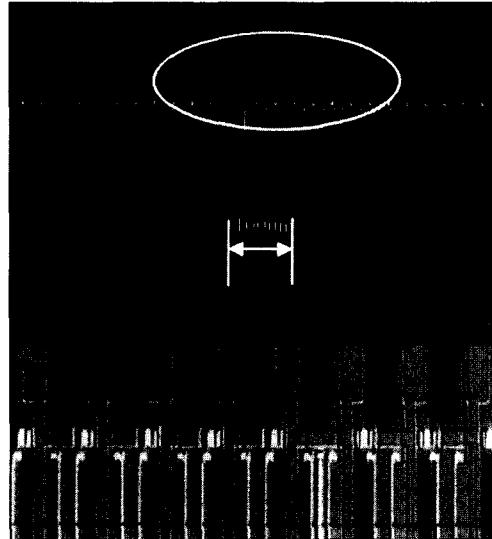


Fig. 11. 25 X 1 piezo-cantilever array for nano data storage devices (LG proto-type).

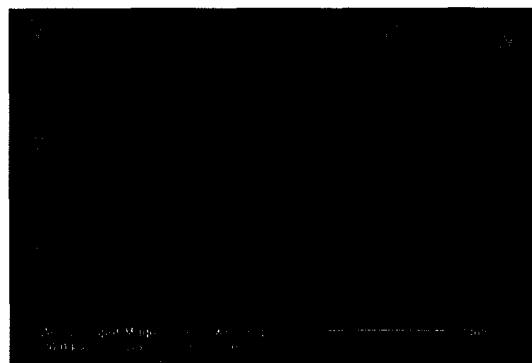


Fig. 12. 3D piezo-mirror array for optical switch (M2N proto-type).

(001) 방향과 수직을 이루고 있는 (100) 배향 박막은 switching이 잘 이루어지지 않고 있어 높은 분극값과 높은 인가전압에서도 이력곡선이 포화되지 않음을 잘 나타내 주고 있다.

2-4. 기판에 따른 영향

PZT 박막의 MEMS 소자로의 응용은 단지 PZT 박막의 특성에만 좌우 되는 것이 아니라 실제 기판에 따른 영향도 심각하게 작용하고, 미세 기공 중, 특히 에칭 공정 시 발생되는 박막의 손상 또한 해결 해야 할 과제로서 남아있다. 특히, 멤브레인으로 Si_3N_4 등을 사용할 때에는 PZT 공정 시에 멤브레인에서 오는 스트레스나 화학



적/열적 반응으로 인하여 박막의 failure가 가속화 되거나, peeling off 되는 현상이 발생되기 쉽다 (Fig. 10). 또한 에칭 시에는 메모리 소자에서 발생하는 경우보다는 덜 심 하지만 MEMS 소자 역시 손상을 입기 때문에 재 열처리를 통한 회복 단계를 거치거나 passivation을 할 필요성이 대두되기도 한다. 특히, cantilever 같은 경우 release 단계에서 KOH를 주로 사용하는데, PZT와는 상극이므로 주의를 기울여야 한다.

3. PZT 박막을 이용한 압전 MEMS 소자의 예

Fig. 11과 Fig. 12는 앞에서 열거한 특성을 보유한 본 연구진의 PZT 박막을 이용하여 실제 압전 MEMS 소자를 제조한 것을 나타낸 것이다.

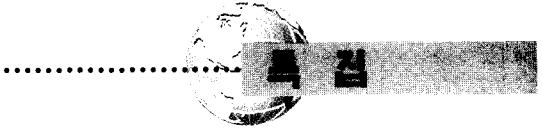
Fig. 11은 LG에서 제조한 Nano data storage 소자용 cantilever와 그 array를 나타낸 것으로 현재는 100×100 array를 성공적으로 제조하고 있다. 이 소자는 thermal/압전 cantilever 방식으로 PZT actuator와 tip에 탑재된 heater를 이용하여 PMMA 미디어에 data를 기록하는 방식으로 고집적으로 가기 위해서는 아직까지는 풀어야 할 과제가 많이 남아 있지만 이의 성공적인 수행 시에는 in^2 당 테라비트급 이상의 data storage를 할 수 있을 것으로 평가된다. Fig. 12는 M2N의 optical mirror array를 나타낸 것으로서, 에칭 및 가공기술에 있어서는 상당한 수준에 이른 것으로 평가된다. 이상의 결과에서 볼 때 국내의 MEMS 기술이 현재에는 재료 기술에서부터 미세 가공기술에 이르기까지, 또한 대기업에서 중소기업에 이르기까지 선진국에 전혀 뒤지지 않는 수준에 올라와 있는 것으로 판단되기 때문에 국내 MEMS 기술의 전망은 매우 희망적이라고 할 수 있다.

4. 맹후 과제

위에서 열거한 응용 및 기술 개발 동향에서 가장 중요한 요소 기술은 실제 소자의 특성을 구현하게 될 기능성 재료의 평가 공정을 들 수 있으며, 이는 응용 분야에 따라 적절히 선택된 기능성 재료를 안정된 전극 및 기판 위에 원하는 구동층을 형성하여 평가, 분석 하는 것이 중요하다. 핵심 원재료를 이용한 실제 소자에서의 구동에 있어서는 소자의 제반 특성이 사용된 기판 및 전극 물질에 따라서 달라지기 때문에 전극 물질 및 하부구조의 특성 또한 중요한 요소라고 할 수 있다. 향후 미세구동 소자에 쓰이는 다양한 전극재료 및 하부구조를 개발하여 미세가공 시에 발생하는 구조적 문제를 해결하는 것 또한 핵심 기술이라고 볼 수 있고, 핵심 원재료 합성 기술과 이러한 기판 및 전극재료 형성기술의 동시 확보를 통하여 항상 일관된 공정을 진행할 수 있는 시너지 효과 또한 간과해서는 안 되는 요소라고 볼 수 있다. 이를 위해서는 다양한 연구 분야 인력들의 유기적인 협력과 신속한 feed-back으로 빠른 연구 결과의 달성을, 실제 공정에서 나타날 수 있는 결함들의 신속한 개선, 그리고 재현성 및 신뢰성 부분에서도 우수한 인프라 효과를 확보하는 것이 중요하다고 하겠다.

참고문헌

1. P. Muralt, J. Micromech. Microeng. **10**, 136 (2000).
2. D. L. Polla, SPIE, **24** 3046 (1997).
3. U.H. Pi, J.I. Kye, S. Shin, Z.G. Khim, J.W. Hong, and S. Yoon, J. Kor. Phys. Soc. **39** [2] 209 (2001).
4. S. Hiboux, P. Muralt, and T. Maeder, J. Mater. Res. **14** 4307 (1997)
5. F. Xu, S. Troiler-McKinstry, W. Ren, B. Xu, Z. L. Xie, and K. J. Hemker, J. Appl. Phys. **89** 1336 (2001).
6. A. Kholkin, C. Tantigate, and A. Safari, Integrated Ferroelectrics **22** 515 (1998).
7. J.G. Shin, H. Shin, and J.U. Jeon, J. Kor. Phys. Soc. **40** [1] 145 (2002).
8. D. V. Taylor, and D. Damjanovic, Appl. Phys. Lett. **73** 2045 (1998).
9. K.G. Books, I. M. Reaney, R. Klissurska, Y. Huang, L. Bursil, and N. Setter, J. Mater. Res. **9** 25430 (1994).
10. S-H. Kim, D-J. Kim, S. K. Streiffer, and A. I. Kingon, J. Mater. Res. **14** 2476 (1999).
11. C. K. Kwok, and S. B. Desu, J. Mater. Res. **8** 339 (1993).
12. L. N. Chapin, and S. A. Myers, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **200** 153 (1990).
13. X-H. Du, J. Zheng, U. Belegundu, and K. Uchino, Appl. Phys. Lett. **72** 2421 (1998).
14. G.J. Willems, D.J. Wouters, H.E. Maes, and R. Nouwen, Integrated Ferroelectrics, **15** 19 (1997)
15. C.J. Kim, D.S. Yoon, Z.T. Jiang, and K.S. No, J.

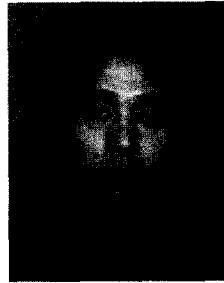


- of Mater. Sci., **32** 1213 (1997).
- 16. W.L. Warren, H.N. Al-Shareef, D. Dimos, B.A. Tuttle, and G.E. Pike, Appl. Phys. Lett. **68** 1681 (1996).
 - 17. S-H. Kim, D-S. Lee, C.S. Hwang, D-J. Kim, and A.I. Kingon, Appl. Phys. Lett. **77** [19] 3036 (2000).
 - 18. W.L. Warren, D. Dimos, G.E. Pike, B.A. Tuttle, M.V. Raymond, R. Ramesh, and T.J. Evans Jr., Appl. Phys. Lett. **67** 866 (1995).
 - 19. S-H. Kim, H-J. Woo, J. Ha, C.S. Hwang, H.R. Kim, and A.I. Kingon, Appl. Phys. Lett. **78** [19] 2885 (2000).
 - 20. H. R. Kim, S. Jeong, C. B. Jeon, O.S. Kwon, C. S. Hwang, Y. K. Han, D. Y. Yang, and K. Y. Oh, J. Mat. Res. **16** 3583 (2001).
 - 21. G. J. M. Dormans, P. K. Larsen, G. A. C. M. Spierings, J. Dikken, M. J. E. Ulenaers, R. Cuppens, D. J. Taylor and R. D. J. Verhaar, Integrat. Ferroelectr. **6** 93 (1995).



김승현

- 1989년 연세대학교 세라믹공학과 학사
- 1991년 연세대학교 세라믹공학과 석사
- 1996년 연세대학교 세라믹공학과 박사
- 1996년 KIST Post-doc.
- 1997년
- 1997년 North Carolina State Univ.
- 1998년 Post-doc.
- 1998년 North Carolina State Univ.
- 2000년 Research Staff
- 2000년 이노스텍(주) 기술 이사
~현재
- 2004년 국민대학교 나노전자물리학과
~현재 겸임교수



윤영수

- 1988년 연세대학교 세라믹공학과 학사
- 1990년 한국과학기술원 원자력공학과 석사
- 1994년 한국과학기술원 원자력공학과 박사
- 1994년 KIST Post-doc.
- 1995년
- 1995년 미네소타 주립대학
- 1997년 방문연구원
- 1997년 KIST 책임연구원
- 2003년
- 2004년 건국대학교 신기술융합과
~현재 조교수



신현정

- 1991년 연세대학교 세라믹공학과 학사
- 1994년 Case Western Reserve University, 재료과학 및 공학과, 석사
- 1996년 Case Western Reserve University, 재료과학 및 공학과, 박사
- 1996년 Max-Planck Institute für Metallforschung, Alexander von Humboldt Research Fellow
- 1997년 삼성종합기술원 전문연구원
- 2002년
- 2002년 국민대학교 신소재공학부
~현재 조교수