

c-축 배양된 PLT 박막의 특성 및 IR센서 응용

최병진, 박재현, 김영진, 김기완

Characteristics of c-axis oriented PLT thin films and their application to IR sensor

B. J. Choi, J. H. Park, Y. J. Kim, and K. W. Kim

요 약

Pb과잉인 PLT 타겟을 이용하여 MgO(100) 단결정 기판위에 고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 PLT박막을 제조하였으며, c-축 배향에 따른 물리적 및 전기적 특성을 조사하였다. PLT박막의 c-축 배향성은 제조조건에 따라 변화하며, 본 연구에서의 제조조건은 기판온도가 640 °C, 분위기압이 10 mTorr, Ar/O₂비가 10 및 고주파 전력밀도가 1.7 W/cm²이었다. 이러한 조건에서 제조된 PLT박막은 표면에서의 Pb/Ti비가 1/2, 저항률이 8×10¹¹ Ω·cm 및 비유전률이 110 이었다. PLT박막을 이용하여 초전형 적외선 센서를 제조하였으며, 제조된 적외선 센서의 피크 대 피크 전압은 450 mV, 신호대 잡음비는 7.2 였다.

Abstract

The PLT thin films on (100) cleaved MgO single crystal substrate have been fabricated by rf magnetron sputtering using a PbO-rich target. The dependence of physical and electrical properties on the degree of c-axis orientation has been studied. The degree of c-axis orientation of PLT thin films depends on fabrication conditions. Fabrication conditions of the PLT thin films were such that substrate temperature, working pressure, gas ratio of Ar/O₂, and rf power density were 640 °C, 10 mTorr, 10 sccm, and 1.7 W/cm², respectively. In these conditions, the PLT thin film showed the Pb/Ti ratio of 1/2 at the surface, the resistivity of 8×10¹¹ Ω·cm, and dielectric constant of 110. The pyroelectric infrared sensors with these PLT thin films showed the peak to peak voltage of 450 mV and signal to noise ratio of 7.2.

1. 서 론

최근 강유전체 재료에 대한 관심이 증가하고 있으며, 이들을 박막으로 제조하여 초전형 적외선 센서, 마이크로-액추에이터, 광도파로, DRAM(dynamic random

access memory)의 박막 커패시터 및 표면 탄성과 소자 등에 이용하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다.^[1-10] 강유전 특성을 갖는 재료로는 BaTiO₃, PbTiO₃, PZT[Pb(Zr,Ti)O₃], PLT [(Pb,La)TiO₃], PLZT[(Pb,La)(Zr,Ti)O₃], LiTaO₃ 등이 있다. 이들 중에서 PLT 박막은 기본적으로 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가지는 물질로써 c-축으로 배양될 경우 큰 초전 계수(4.2×10⁸ C/cm²·K)와 비교적 낮은 유전 상수(~200)를 가지고 있어서 초전형 적외선 센서의 재료로 유망하다.^[11] 그러나 PLT 박막은 고온 공정에서는 Pb 결핍에 의해 화학양론적 조성비를 가지기 어렵고 낮은 기

경북대학교 전자공학과

(Dept. of Electronic Eng., Kyungpook National University)

※ 본 논문은 1995년도 교육부 학술연구조성비 (신소재분야)에 의하여 연구되었음.

<접수일자 : 1996년 3월 30일>

관온도에서는 c-축 배양이 힘들 뿐 아니라 페로브스카이트 결정 구조를 가지지 못하는 문제점이 있다.^[1-4] 따라서 PLT 박막이 좋은 c-축 배양성과 결정성을 갖기 위해서는 충분한 기판온도와 고온 공정에서 Pb 성분의 과다한 휘발을 막을 수 있는 제조 조건이 필요하다. 이에 본 연구에서는 $4(\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{0.975}\text{O}_3) : 1(\text{PbO})$ 로써 Pb 과잉인 타겟을 이용하여 열팽창 계수가 매우 큰 MgO (100) 단결정 기판위에 고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 PLT 박막을 제조하고, 기판온도에 따른 물리적 및 전기적 특성을 조사하였다. 그리고 PLT 박막을 성장시킨 후 MgO 기판을 인산을 이용한 습식 식각법으로 완전히 제거하고 PLT 박막의 상·하에 Ni-Cr 전극을 증착시키는 방법으로 적외선 센서를 제조하고 제조된 초전형 적외선 센서의 광응답 특성을 조사하였다.

II. 실험 및 측정

기판은 열팽창 계수가 매우 크고 PbTiO_3 와 격자 상수가 비슷한 MgO (100) 단결정(도화(주))을 사용하였다. 열팽창 계수가 큰 물질을 사용하는 것은 PLT 박막은 고온에서의 막이 형성된 후 냉각될 때 기판과 막의 열팽창 계수 차이에 의해 막이 응축력을 받아서 c-축으로 성장되는 성장 기구를 가지기 때문이다.^[12] 본 연구에서 사용된 MgO 기판은 두께가 $500 \mu\text{m}$, 면적이 $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 이며 한쪽 면이 경면 처리된 것이다.

타겟으로는 고온에서 Pb성분의 휘발에 의한 Pb 결핍을 보상하기 위해 PbO 과잉인 4" 타겟을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 타겟은 $4(\text{Pb}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{0.975}\text{O}_3) : 1(\text{PbO})$ 의 조성을 가지며, 이러한 조성의 타겟을 사용하여 제조된 PLT 박막이 구조적 및 전기적으로 가장 좋은 특성을 가진다고 K. Iijima 등에 의해 보고되고 있다.^[16]

먼저 MgO 기판을 초기 세척한 후 고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 표 1의 조건에 따라 PLT 박막을 제조하였다. 본 연구에서 사용한 고주파 마그네트론 스퍼터링 장치의 기판 가열부는 열전도도가 매우 좋은 동판을 몸체로 사용하였으며, $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 정도의 고온에서 동성분이 탈착되는 것을 방지하기 위해서 가열부의 표면을 스테인레스로 몰딩(molding)하였다.

제조된 PLT 박막의 결정 구조는 X선 회절장치(XRD : Philips-X'PERT)로 분석되었으며, 전기 저항률은 일렉트로메터(electrometer : Keithley 617)를 이용

하여 저항을 측정 후 막의 두께와 전극의 면적을 구하여 산술적으로 구하였다. 한편, 비유전률은 임피던스 분석기(impedance analyzer : HP 4192)로 측정되었다. PLT 박막의 P-E 이력 특성은 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 측정되었다. 그림 1은 Sawyer-Tower 회로의 개략도를 나타낸 것이다.^[13]

표 1. PLT 박막의 제조 조건

Table 1. Fabrication condition of PLT thin films.

Deposition parameter	Value
Substrate-target spacing	50 mm
Ar/O ₂	10sccm/1sccm
RF power density	1.7 W/cm ²
Working pressure	1 ~ 20 mTorr
Substrate temperature	520 ~ 680 °C

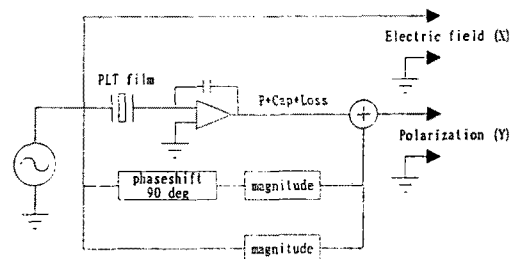


그림 1. Sawyer-Tower 회로의 개략도

Fig. 1. Schematic diagram of Sawyer-Tower circuit.

제조된 PLT 박막을 이용하여 초전형 적외선 센서를 제조하였다. 그림 2는 PLT 박막을 이용한 초전형 적외선 센서의 제조 공정도를 나타낸 것이다. PLT 박막은 페로브스카이트 구조를 가질 경우 습식 식각에 어려움이 있어 웨도우 마스크를 이용하여 PLT 박막을 성장시켰다. PLT 박막을 성장시킨 후 MgO 기판은 인산 용액을 이용한 습식 식각법으로 완전히 제거하고 PLT 박막의 상·하부에 전극을 저항성 가열 증착법으로 증착하였으며, 이때 적외선 수광 전극으로 300Å 두께의 Ni-Cr 박막을 이용하였다. MgO 기판을 제거할 때 폴리이미드를 이용하여 PLT 박막을 지지하였다.

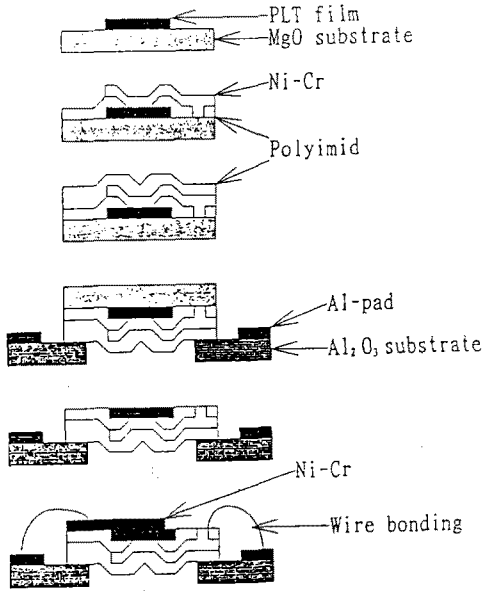


그림 2. PLT 박막을 이용한 초전형 적외선 센서의 제조 공정도

Fig. 2. Fabrication process of pyroelectric IR sensor using PLT thin films

III. 결과 및 고찰

그림 3은 분위기압을 10 mTorr, Ar/O₂를 10, 고주파 전력 밀도를 1.7 W/cm²로 하였을 때 기판온도에 따른 PLT 박막의 XRD 분석도이다. 기판온도가 600 °C 이하에서는 파이로크로르 구조와 페로브스카이트 구조의 피크 외에 PbO 피크도 나타났으며, 이는 고온에서 Pb(또는 PbO) 성분의 휘발을 보상하기 위해 타겟에 과잉으로 첨가된 PbO 성분이 비교적 낮은 기판온도에서 완전히 휘발되지 않고 잔존하기 때문이라고 생각된다. 그러나 그림 3에서와 같이 620 °C에서 660 °C까지의 기판온도에서는 과잉으로 첨가된 PbO 성분이 완전히 휘발됨으로써 파이로크로르 구조의 피크 뿐 아니라 PbO 피크도 전혀 나타나지 않는 것을 확인할 수 있다. 또한 680 °C의 기판온도에서는 (001) 피크가 다시 감소하고 (100) 피크가 상대적으로 크게 나타났으며 파이로크로르 구조가 다시 나타나고 있다. 이것은 고온에서 Pb 성분의 과도한 휘발로 Pb결핍의 박막이 형성되기 때문이며, K. Iijima^[5] 등에 의하면 새로운 물질로 PbTi₃O₇이 형성된다고 보고되고 있다.

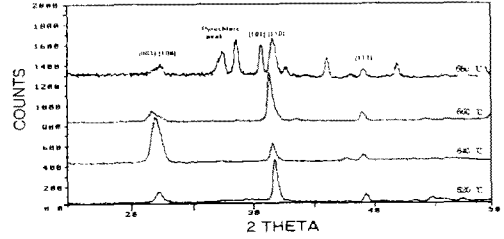


그림 3. 기판온도에 따른 PLT 박막의 XRD 회절도
Fig. 3. X-ray diffraction pattern of PLT thin films on substrate temperature.

그림 4는 기판온도에 따른 PLT 박막의 c-축 배양도, 전기저항률 및 유전률의 변화를 나타낸 것이다. XRD분석 결과로부터 구한 PLT 박막의 c-축 배양도 α 는 식 (1)과 같이 정의된다.^[2]

$$\alpha = \frac{INT(001)}{INT(001) + INT(100)} \quad (1)$$

여기서 INT(100)과 INT(001)은 각각 XRD 분석도에서 (100) 피크와 (001) 피크의 강도를 나타내는 것이다. PLT 박막의 α 값은 기판온도가 증가함에 따라 증가하여 640 °C에서는 약 85%로 가장 좋은 c-축 배양성을 나타내었지만, 그 이상의 온도에서는 오히려 c-축 배양성이 저하되는 것으로 나타났다. 이는 640 °C 이상의 온도에서는 Pb 성분의 결핍에 의해 PLT 박막의 결정성이 저하되기 때문(센서학회지 4권 3호 AES 표면분석 결과 참조)이라고 생각된다.

전기 저항률은 640 °C까지는 기판온도에 관계없이 약 $8 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 로 일정하게 유지되나 그 이상의 온도에서는 급격히 감소하는 경향을 나타낸다. 이것은 전기 저항률은 막의 결정성장 방향에는 크게 영향을 받지 않고, 다만 PLT 박막이 어떤 구조를 가지느냐에 크게 영향을 받기 때문이라고 생각된다. 즉, 기판온도가 640 °C까지는 c-축 성장에 차이가 있으나 모두 페로브스카이트 구조를 가지지만 640 °C 이상의 온도에서는 Pb성분의 과도한 휘발에 의해 페로브스카이트 구조를 가지지 못하고 PbTi₃O₇의 구조를 가지기 때문이라고 생각할 수 있다.

비유전율은 기판온도가 560 °C일 때는 150이고 기판온도가 증가함에 따라 서서히 감소하여 640 °C에서는 105이다. 그러나, 640 °C이상의 온도에서는 급격히 감

소하여 680 °C에서는 45로 나타났다. 그러나 본 연구에서의 결과는 K. Iijima^[5] 등의 비유전률값에 비해 낮은 결과(비유전률이 200)를 나타내었으며 이러한 결과는 Pb와 Ti의 조성비의 차이에 기인하는 것으로 생각되며(센서학회지 4권 3호 AES 표면분석 결과 참조), 기판 온도에 따른 비유전률의 변화는 640 °C까지는 기판 온도가 증가함에 따라 c-축 배양도가 증가함으로써 기판에 대해 수직 방향으로의 분극이 증가하기 때문이라고 생각되며 640 °C 이상의 온도에서는 Pb 휘발에 의해 고유전성을 나타내지 못하기 때문이라고 생각된다.

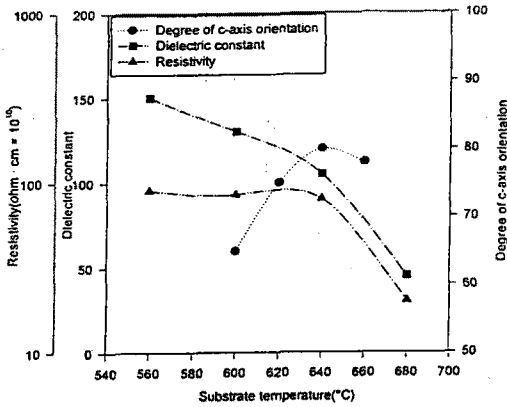


그림 4. 기판 온도에 따른 PLT 박막의 c-축 배양도, 저항률 및 유전률

Fig. 4. Degree of c-axis orientation, electrical resistivity, and dielectric constant of PLT thin films on substrate temperature.

그림 5는 기판 온도에 따른 PLT 박막의 이력 특성(hysteresis characteristics)을 나타낸 것이다. 그림에 나타난 모든 이력 곡선은 이상적인 이력 곡선과 비교했을 때 비대칭적임을 알 수 있다. 이러한 현상은 제조된 박막이 강하게 c-축으로 배양될 경우 박막내의 분극 또는 공간 전하에 의한다고 보고되고 있다.^[5] 그림 5에서 자발 분극(spontaneous polarization, P_s)은 560 °C에서 95 mC/m² 정도이지만 기판 온도가 증가함에 따라 감소하여 640 °C에서는 66 mC/m²로 나타났다. 분극(P)은 식 (2)로부터 구해질 수 있는데, 식에서 알 수 있듯이 분극의 변화는 비유전율의 변화에 의한 것으로 생각된다.^[11]

$$P = \frac{Q}{A} = \frac{CV}{A} = \epsilon_0(\epsilon_r - 1) \frac{A}{d} \quad (2)$$

항전기장(coercive electric field, E_c)은 그림 5에서 기판 온도가 560 °C에서는 4.4 kV/cm이지만 기판 온도가 증가함에 따라 감소하여 640 °C에서는 1.5 kV/cm 정도로 나타났다. 이 때 PLT 박막의 두께는 1 μm였다. 기판 온도의 증가에 따른 항전기장의 감소는 기판 온도가 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하기 때문이라고 생각되며^[5], 기판 온도에 따른 SEM 사진(센서학회지 4권 3호 참조)에서 확인할 수 있다.

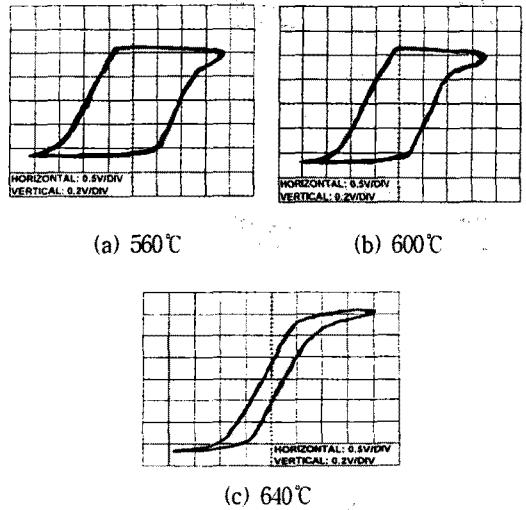


그림 5. 기판 온도에 따른 PLT 박막의 이력 특성

Fig. 5. Hysteresis characteristics of PLT thin films on substrate temperature.

적외선 센서의 특성 측정 회로 및 측정 장치의 개략도는 그림 6에서와 같다. 측정 회로의 전원으로는 직류 5 V를 사용하였으며, 적외선 소자에 병렬로 연결시킨 저항(R₁)은 최대 전력 전달(maximum power transfer)을 위하여 소자의 저항치와 비슷한 2 GΩ을 사용하였다. 또한 부하 저항(R₂)으로는 10 MΩ을 사용하였다. 적외선 센서의 특성 측정 장치에서 적외선 광원으로는 150 W 텅스텐 램프를 사용하였고, 두개의 렌즈를 이용하여 적외선을 집중시켰으며 카메라의 셔터(shutter)를 이용하여 적외선을 초핑(chopping)하였다. 이때 초핑 주파수는 1 Hz로 하였다. 소자에서 유기되는 초전 전압은 전하 증폭기(charge amplifier : B&K 2601)를 거친 후 오실로스코프를 이용하여 측정되었다. 제조된 적외선 센서의 광학적 특성은 그림 7에서와 같다. 소자의 감지면적은 0.3 mm², 두께는 1.5 μm였으며, 측정된

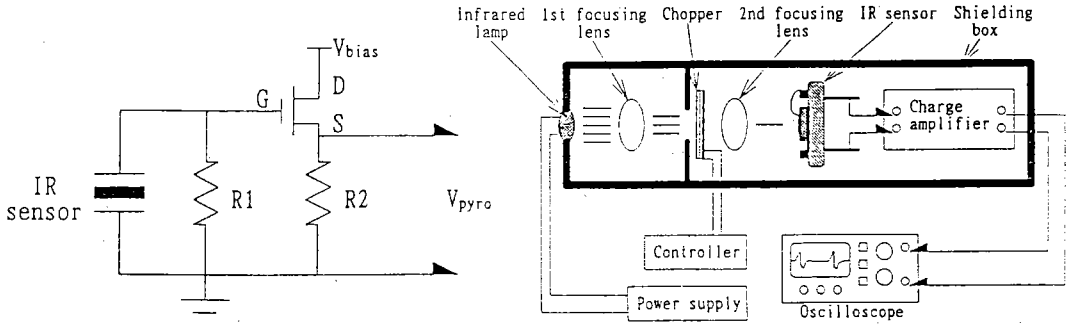


그림 6. 적외선 센서의 측정 장치의 개략도

Fig. 6. Schematic diagram of measurement system of IR sensor.

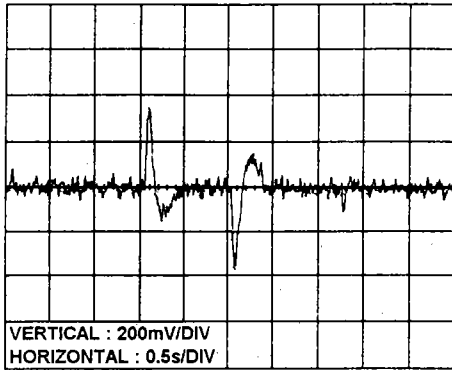


그림 7. PLT 박막을 이용한 적외선 센서의 광특성

Fig. 7. Optical characteristics of IR sensors using PLT thin film.

Peak 대 Peak 전압이 약 450 mV, 신호대 잡음비가 약 7.2 및 열시상수가 50 ms정도로 나타났다.

IV. 결 론

본 연구에서는 PbO 과잉의 PLT 타겟을 사용하여 고주파 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 MgO 기판 위에 PLT 박막을 제조하여 그 특성을 조사하였다. 기판온도를 640 °C, 분위기압을 10 mTorr, 고주파 전력 밀도를 1.7 W/cm² 및 Ar/O₂를 10/1으로 하였을 때 약 85%의 c-축 배양성을 가진 페로브스카이트 구조의 PLT 박막을 얻을 수 있었다. 한편 이와 같은 물리적 특성을 갖는 PLT 박막은 비유전율이 105, 저항률이 8 × 10¹¹ Ω · cm, 항전기장이 1.5 kV/cm 및 자발분극이

66 mC/m²의 특성을 나타내었다. 또한 PLT 박막을 이용하여 초전형 적외선 센서를 제조하였으며, 이의 광학적 특성을 조사하였다. PLT 박막은 페로브스카이트 구조를 가졌을 경우 습식 식각에 많은 문제가 있어 웨도우 마스크를 사용하여 소자의 면적을 정의하였으며, 적외선 수광 전극으로 Ni-Cr을 사용하였다. PLT 박막과 상·하의 전극은 폴리이미드를 이용하여 지지시켰으며 MgO 기판은 인산을 이용한 습식 식각법으로 전면 식각하였다. 제조된 적외선 센서는 소자의 감지면적이 0.3 mm²이었으며, 측정된 Peak 대 Peak 전압이 약 450 mV, 신호대 잡음비가 약 7.2 및 열시상수가 50 ms정도로 나타났다. 이상의 결과로부터 고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 본 연구에서 제조된 PLT 박막은 초전형 적외선 센서의 초전 박막으로 응용이 가능하리라 생각된다.

참 고 문 헌

- [1] K. Iijima, R. Takayama, Y. Tomita, and I. Ueda, "Epitaxial growth and the crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties of lanthanum-modified lead titanate thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 60, pp. 2914-2919, 1986.
- [2] R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima, and I. Ueda, "Pyroelectric linear array infrared sensors made of c-axis oriented La-modified PbTiO₃ thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 63, no. 12, pp. 5868-5872, 1988.
- [3] R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima, and I. Ueda,

- "Preparation and characteristics of pyroelectric infrared sensors made of c-axis oriented La-modified PbTiO₃ thin films" *J. Appl. Phys.*, vol. 61, no. 1, pp. 411-415, 1987.
- [4] K. Komaki, T. Kamada, S. Hayashi, M. Kitagawa, R. Takayama, and T. Hirao, "Preparation of pyroelectric Pb_{1-x}La_xTi_{1-x}O₃ thin films from ceramic target by rf magnetron sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 33, pp. L443 - L446, 1994.
- [5] K. Iijima, R. Takayama, Y. Tomita, and I. Ueda, "Preparation of c-axis oriented PbTiO₃ thin films and their crystallographic, dielectric, and pyroelectric properties," *J. appl. phys.*, vol. 60, pp. 361-367, 1986.
- [6] N. Nagao, T. Takeuchi, and K. Iijima, "Preparation and properties of (Pb,La)TiO₃ pyroelectric thin films by RF-magnetron sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 9B, pp. 4065-4068, 1993.
- [7] D. L. Polla, C. Ye, P. Schiller, T. Tamagawa, W. P. Robbins, D. Glumac, and C. C. Hsueh, "Applications of PZT and related thin films in piezoelectric microsensors," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 243, pp. 55-60, 1992.
- [8] C. H. J. Huang and T. A. Rabson "Thin film NiNbO₃ for integrated optic devices," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 4, no. 4, pp. 293-304, 1994
- [9] J. Lee, V. Chikarmane, C. Sudhama, and J. Kim, "Sputtered ferroelectric thin films for dynamic random access memory application," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 3, no. 2 pp. 113-120, 1993
- [10] Y. Nakagawa, H. Ito, and K. Kato, "Enhancement of photoelastic constant of optical thin-film waveguide assisted by surface acoustic wave," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 9B, pp. 4311-4313, 1991.
- [11] T. Hase, T. Sakuma, Y. Miyasaka, K. Hirata, and N. Hosokawa, "Preparation of Pb(Zr, Ti)O₃ thin film by multi-target sputtering," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 32, no. 9B, pp. 4061-4064, 1993.
- [12] T. Ogawa, A. Senda, and T. Kasanami, "Controlling the crystal orientations of lead titanate thin films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 9B, pp. 2145-2148, 1991.
- [13] A. Greenwald, M. Horenstein, M. Ruane, W. Clouser, and J. Foresi, "Chemical vapor deposition of strontium-barium-niobate," *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, vol. 243, pp. 457-462, 1992.

 著 者 紹 介

최병진

『센서학회지 제4권 제3호』 논문 95-4-3-06, p.42 참조
 현재 경북대학교 전자공학과 박사과정.

박재현

『센서학회지 제4권 제3호』 논문 95-4-3-06, p.42 참조
 현재

김영진

『센서학회지 제2권 제1호』 논문 93-13, p.99 참조
 현재 경북대학교 전자공학과 박사과정.

김기완

『센서학회지 제1권 제1호』 논문 92-01, p.8 참조
 현재 경북대학교 전자전기공학부 교수