

논문 97-6-3-03

MgO 기판 위에 올린 PLT 박막의 특성과 적외선 센서의 제작

조성현*, 정재문**, 이재곤***, 함성호****, 김기완****, 최시영****

Characteristics of PLT Thin Films on MgO Substrates and Fabrication of Infrared Sensor

Sung-Hyun Cho*, Jae-mun Jung**, Jae-Gon Lee***, Ki-Wan Kim****,

Sung-Ho Hahm****, and Sie-Young Choi****

요 약

La 조성이 5~15%이고 PbO과잉인 PLT 타겟을 이용하여 MgO(100) 단결정 기판위에 고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 PLT 박막을 제조하였으며, 고온 XRD 분석을 하였다. 제조조건은 기판온도를 580°C, 분위기압을 10mTorr, 고주파 전력밀도를 1.7W/cm² 및 Ar/O₂를 10/1로 하였을 때 PLT 박막들은 La 농도가 증가할수록 c-축 성장율과 정방정형성(c/a)이 감소하였고 확산형 상전이 특성을 나타내었다. 이러한 PLT 박막을 이용하여 초전형 적외선 센서를 제조하였으며, 이력특성과 광특성을 측정하였다. 제조된 적외선 센서는 1.71 μC/cm² 이상의 잔류 분극도를 보였고 500 mV이상의 초전전압을 보였으며 신호대 잡음비는 10:1 이하로 낮았다.

Abstract

The lanthanum-modified lead titanate (PLT) thin films on (100) cleaved MgO single crystal substrate have been prepared by RF magnetron sputtering method using PbO-rich target with varying La contents. The substrate temperature, working pressure, Ar/O₂, and RF power density of PLT thin films were 580°C, 10mTorr, 10/1, and 1.7W/cm², respectively. In these conditions, the c-axis growth and tetragonality of the PLT thin films decreased for addition of La content and the PLT thin films showed diffuse phase transition from high temperature XRD patterns. The infrared sensor was fabricated. The remanent polarization was above 1.71 μC/cm² and the pyroelectric voltage was above 500mV with 10:1 signal to noise ratio.

1. 서론

비접촉 온도센서는 그 측정원리상 양자형(量子形)과 열형(熱形)으로 분류된다. 양자형은 감도가 좋으며, 응답속도가 빠른 장점이 있지만, 시스템의 냉각이 필요하며 장치가 크고 가격이 비싼 단점이 있다. 한편 열형은 상온동작이 가능하며, 넓은 파장대에 걸쳐 방사 에너지를 흡수하여 열로 변환해서 전기신호를 얻을 수 있고 소형이어서 구성이 간단한 장점이 있지만, 감도나 응답

* 현대전자(주) (Hyundai Electronics Co. Ltd.)

** LG전자(주) (LG Electronics Co. Ltd.)

*** 경북대학교 센서기술연구소 (Sensor Technology Research Center)

**** 경북대학교 전자·전기공학부 (School of Electronic & Electrical Engineering, Kyungpook Nat'l Univ.)

<접수일자 : 1997년 1월 24일>

속도에서는 양자형에 비해 떨어지는 단점을 가지고 있다. 초전형 적외선 센서는 외부에서 입사되는 적외선에 의한 온도변화에 의해 초전재료의 표면에 전하가 발생하는 초전효과를 이용한 것으로서, 이때 발생하는 전압 또는 전류로 적외선량을 검출하여 인체의 움직임을 비접촉으로 측정할수 있는 온도 센서이다. PLT 박막은 고온과 낮은 분위기압의 성장조건에서 페로브스카이트(perovskite) 구조를 가질 뿐만 아니라, 분극이 균일하고 c-축으로 성장될 경우 큰 초전계수와 비교적 낮은 유전 상수를 가지고 있어서 초전형 적외선 센서의 재료로 유망하다^[1-7].

본 연구에서는 고온 성장과정에서 휘발성이 강한 Pb 성분의 결핍을 보상하기 위해 $4(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3) : 1(\text{PbO})$ ($x=0.05\sim 0.15$)의 조성비로 이루어진 타겟을 이용하였으며 c-축 배양성을 높이기 위해 열팽창 계수가 큰 MgO 기판위에^[4] 고주파 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 PLT 박막을 제조하였고 제조된 박막의 특성을 측정하였다. 그리고 PLT 박막 패턴을 성장시킨 후 MgO 기판을 습식 식각법으로 전면 식각하고 PLT 박막의 상부와 하부 전극에 Ni-Cr을 증착시켜서^[5] 적외선 센서로 제작한 후 이력곡선을 조사하고, 광특성을 측정하여 적외선 센서로의 가능성을 조사하였다.

II. 실험 및 측정

기판을 열팽창 계수가 매우 크고 PbTiO_3 와 격자 상수가 비슷한 MgO (100) 단결정으로 사용하였는데 MgO의 격자상수는 4.21 Å로 PLT의 c-축 격자상수와 비슷하다.^[7] 열팽창 계수가 큰 물질을 사용하는 것은 PLT 박막은 고온에서의 성장후 냉각될 때 기판과 막의 열팽창 계수의 차이에 의해 막이 응축력을 받아서 c축으로 성장되는 성장 기구를 가지기 때문이다. 사용된 MgO 기판은 두께가 500 μm이며 한쪽 면이 경면 처리된 것이다.

본 연구에서 사용한 타겟은 $4(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3) : 1(\text{PbO})$ ($x=0.05\sim 0.15$)의 조성을 가진 것이며, 이러한 조성의 타겟을 사용하여 제조된 PLT 박막은 구조적 및 전기적으로 좋은 특성을 가진다고 K. Iijima등^[1-7]에 의해 보고되고 있다. 본 논문에서는 x값이 0.05, 0.10, 0.15에 대해 PLT5, PLT10, PLT15로 각각 명명한다. 특히, PbTiO_3 에 La를 첨가한 것은 domain barrier의 이동도를 증가시켜서 초기 응력을 낮추며 막의 노화를

표 1. PLT 박막의 제조 조건
Table 1. Fabrication condition of PLT thin films.

Target	$(\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{1-x/4}\text{O}_3)_{0.8}(\text{PbO})_{0.2}$ $x=0.05\sim 0.15$
Substrate	MgO(100)
Substrate-Target Spacing	50mm
RF Power density	1.7 W/cm ²
Gas Pressure	10 mTorr
Substrate temperature	580 °C
Ar/O ₂	10/1

줄이고 비저항율을 증가시키기 위한 것이고^[8], PbO 과잉의 타겟을 사용한 것은 고온에서 Pb 성분 휘발에 의한 Pb 결핍을 보상하기 위해서이다^[9-11].

MgO 기판을 아세톤, 메탄올에 초음파로 5분씩 세척한 후 스테인레스 마스크를 이용하여 표 1의 조건으로 증착하였다. 제조된 PLT막의 두께는 α-step 100(Tencor Co.)으로 측정되었으며, 결정구조는 XRD(Philips-X'PERT)로 분석되었다. 특히 측정할 때의 시편의 온도를 1500 °C까지 올릴 수 있는 고온 XRD를 이용하여 막의 특성을 온도에 대한 함수로써 관찰하였다.

그림 1은 PLT 박막을 이용한 초전형 적외선 센서의 제조 공정도를 나타낸 것이다. PLT 박막은 스테인레스 shadow mask를 이용하여 면적을 정의하였고 polyimide는 3 μm 두께로 350 °C에서 1시간동안 질소분위기에서

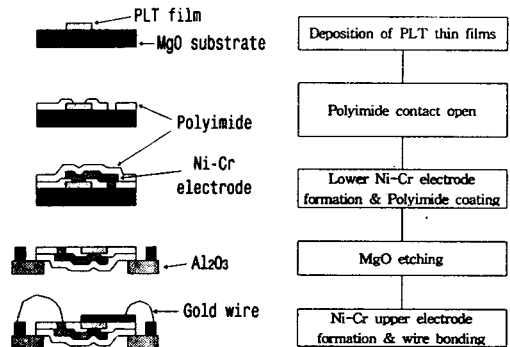


그림 1. 적외선 센서 제조 공정 단면도
Fig. 1. Cross sectional view of IR sensor fabrication process.

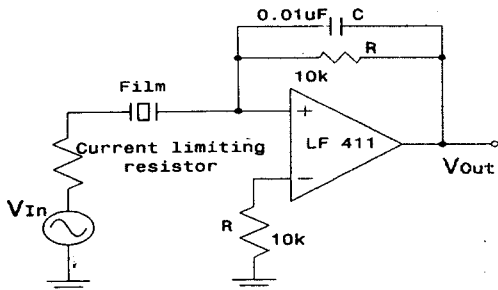
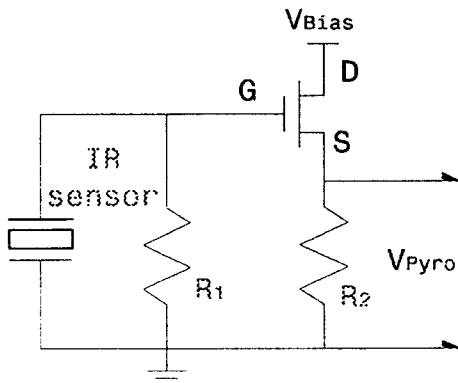


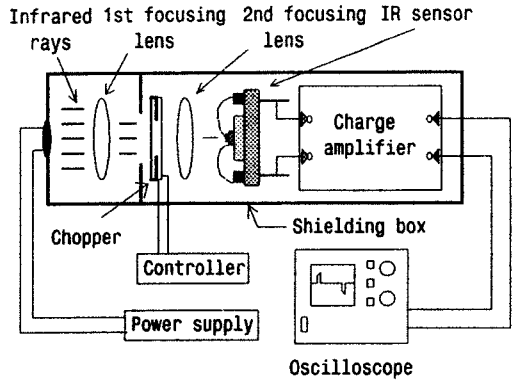
그림 2. Sawyer-Tower 회로
Fig. 2. Sawyer-Tower circuit.

curing을 하였다^[12]. 하부전극은 Ni-Cr을 진공 증착시켰다. PLT 박막과 전극의 지지는 polyimide와 알루미늄으로 지지하였다. MgO 기판은 인산을 이용한 습식 식각법으로 전면 식각하였다. 상부전극도 Ni-Cr을 진공 증착시켰다. 그림 1의 제조 공정에 의해서 제작된 초전형 적외선 센서의 D-E 이력 특성은 Sawyer-Tower 회로^[9]를 이용하여 60Hz에서 측정하였다. 그림 2는 Sawyer-Tower 회로의 개략도를 나타낸 것이다. 입력 신호는 사인파를 인가하였으며 입력과 출력을 오실로스코프의 x-y 모드에서 관찰하였다.

그림 3에서는 적외선 센서의 특성 측정 회로 및 측정 장치의 개략도를 나타내었다. 측정 회로의 전원으로는 직류 5V를 사용하여 FET를 구동시켰으며, 적외선 소자에 병렬로 연결시킨 저항(R₁)은 최대 전력 전달을 위하여 2GΩ 저항을 사용하였으며 부하 저항(R₂)으로는 10MΩ을 사용하였다. 적외선 센서의 특성 측정 장치에



(a)



(b)

그림 3. 적외선 센서의 측정 회로(a) 및 측정 장치(b)의 개략도

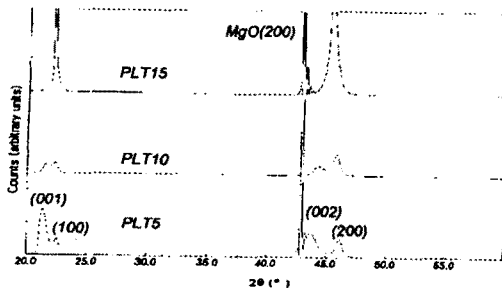
Fig. 3. Schematic diagram of measurement circuit (a) and measurement system (b) of IR sensor.

서 소자에서 유기되는 초전 전압은 전하 증폭기(charge amplifier : B&K 2601)를 거친 후 잡음의 영향을 줄이기 위해서 저주파 필터를 이용하였다. 그 후 오실로스코프를 이용하여 측정하였다.

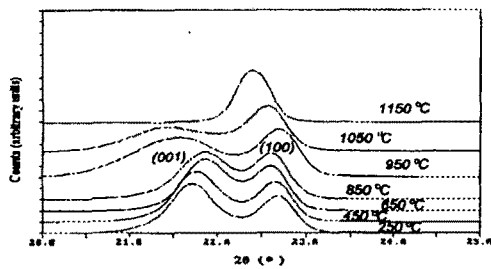
III. 결과 및 고찰

그림 4의 (a)는 기판온도를 580°C, Ar/O₂를 10/1, 고주파 전력 밀도를 1.7 W/cm²으로 3시간동안 증착하였을 때 La 농도에 따른 MgO 기판위에 증착시킨 PLT 박막의 XRD 그래프를 나타낸 것이다. PLT에 대한 MgO의 화학적 친화도가 크기 때문에 c-축과 a-축의 피크가 잘 나타나고 있다. PLT5의 경우 (001)면의 XRD 피크와 (100)면의 XRD 피크의 분리가 크고 c-축 배양도가 크지만, PLT10과 PLT15로 갈수록 피크의 분리가 줄어들고 c-축 배양도가 감소한다. 이것은 PLT 박막의 결정 구조가 La 농도가 증가할수록 정방형 강유전성의 페로브스카이트 상에서 입방형의 상유전성의 페로브스카이트 상으로 변화하기 때문이다. 특히 PLT15의 경우 (001)면의 XRD 피크와 (100)면의 XRD 피크의 분리가 거의 발견되지 않고 있다.

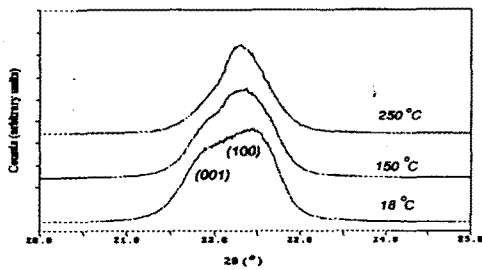
그림 4의 (b), (c) 및 (d)는 기판온도를 580°C, Ar/O₂를 10/1, 고주파 전력 밀도를 1.7 W/cm²으로 5시간동안 증착한 PLT 박막의 고온 XRD 그래프이다. 그림 4



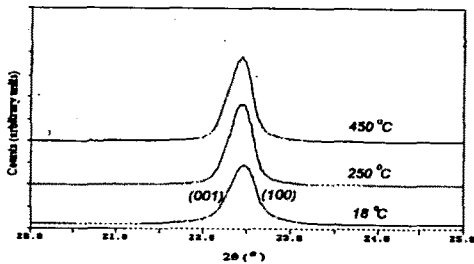
(a) 상온



(b) PLT5



(c) PLT10



(d) PLT15

그림 4. PLT 박막의 고온 XRD 그래프

Fig. 4. High temperature X-ray diffraction patterns of the PLT thin films.

의 (b)는 PLT5 박막을 X선 분석을 할 때의 온도를 고 온으로 증가시키면서 측정한 고온 XRD 그래프이다. 여기서 가로축은 2θ 축을 나타내는 데 (001)면의 2θ 값이 (100)면의 2θ 값보다 작다. 이것은 (001)면의 c-축의 격자상수가 (100)면의 a-축의 격자상수보다 크다는 것을 의미한다. 측정 온도가 증가할수록 PLT5 박막의 c-축 격자상수는 꾸준히 감소하고 a-축의 격자상수는 꾸준히 증가하는 것을 알 수 있다. 특히 정방정형에서 입방형으로 넘어가는 상전이 단계에서는 c-축 격자상수가 갑자기 감소하는 데 이것은 c-축 성장 메카니즘과 밀접한 관계를 가지고 있다. 측정 온도가 증가할수록 (001)면의 XRD 피크가 감소하고 (100)면의 XRD 피크는 증가하여 c-축 배양도도 꾸준히 감소함을 알 수 있다. PLT5 박막의 큐리온도는 500°C 부근이지만 그림 4의 (b)에서는 650°C 에서도 높은 c-축 성장을 보이고 있다.^[1] 이것은 ABO_3 형 복합 페로브스카이트 결정의 특징인 확산형 상전이 특성을 보이고 있기 때문이다. 1050°C 까지도 c-축 성장의 특성을 보이고 있기 때문에 상온에서 뿐만 아니라 고온에서도 금속배선과 지지막이 지탱하는 한 동작이 가능하리라 여겨진다.

그림 4의 (c)는 PLT10 박막을 고온에서 저온으로 낮추면서 관찰한 고온 XRD 그래프이다. PLT5 박막보다는 c-축 성장도 감소하였고 (001)면의 XRD 피크와 (100)면의 XRD 피크의 분리도 뚜렷하지 않았다. 250°C 에서 이미 두 피크의 분리를 관찰하기가 어려웠다. 하지만 두 피크들을 피크 분리 시뮬레이션에 의해서 분리시킬 수가 있고 완전한 입방형으로 변한 것을 의미하지는 않는다. 큐리온도도 PLT5 박막보다 낮은 330°C 부근으로 보고되고 있다.^[1]

그림 4의 (d)는 PLT15 박막의 고온 XRD 회절도를 나타내고 있다. 상온에서는 (001)면의 XRD 피크와 (100)면의 XRD 피크의 분리는 관찰되지 않고 있다. 피크의 분리는 저온 XRD를 이용하여 영하의 낮은 온도에서 측정할 경우 관찰될 것으로 예상된다. 두개의 피크가 겹쳐져 있어서 온도에 따른 피크의 폭으로써 상전이 특성을 잘 알 수가 있다. 250°C 까지는 피크의 폭이 계속 감소하고 450°C 로 증가한 경우 피크의 폭의 감소가 거의 보이지 않았다. 그림 4의 (d)에서 피크가 정방정형의 두 피크와 입방형의 한 피크로 이루어졌다고 가정하고 피크 분리 시뮬레이션에 의해 피크를 분리해보면, 250°C 까지는 (001)면의 XRD 피크와 (100)면의 XRD 피크 성분을 발견할 수 있으나 450°C 에서는

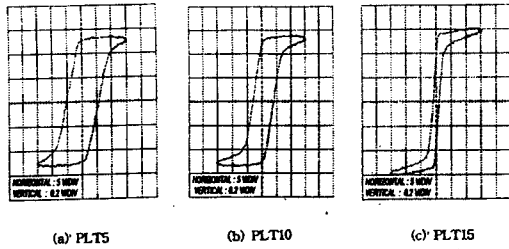


그림 5. 60Hz의 주파수에서 La 성분 에 따른 적외선 센서의 이력특성

Fig. 5. Hysteresis characteristics of infrared sensors on La content at 60Hz frequency.

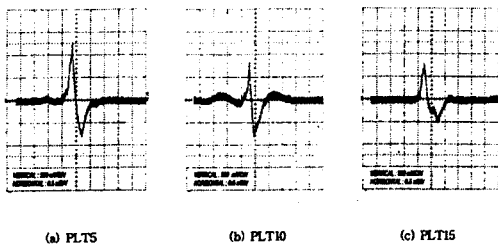


그림 6. PLT 박막을 이용한 소자의 전압 특성

Fig. 6. Voltage responsivity of sensor using PLT thin films.

두 피크가 급격히 감소하고 두 피크의 사이에 있는 임방형의 피크성분이 크게 증가함을 알 수 있다.

기판온도를 580℃, 분위기압을 10mTorr, Ar/O₂를 10/1, 고주파 전력 밀도를 1.7W/cm²으로 하여 약 2μm 두께의 PLT 박막을 제조한 후 그림 1의 제조공정도에 따라 초전형 적외선 센서를 제작하였다. 그림 5는 그림 2의 Sawyer-Tower 회로를 이용하여 측정한 이력곡선을 나타낸 것인데 60Hz의 주파수에서 La 성분 에 따른 이력특성을 나타낸다. La 성분이 증가할수록 최대분극도(P_{max})는 거의 변화가 없으나 잔류분극도는 크게 감소하였는데 이것은 La 농도에 따른 c/a 비의 감소 때문이다.^[10] PLT5와 PLT10의 잔류분극도가 3.571 μC/cm²과 3.428 μC/cm²으로 비슷하나 PLT15에서는 1.714 μC/cm²으로 크게 감소하였다. 항기전력의 경우 PLT5의 경우 32.35kV/cm로 크지만 PLT10에서는 26.47kV/cm, PLT15의 경우 5.88kV/cm로 La 농도가 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. La 농도가 증가하면서 항기전력이 감소하는 것은 큐리온도가 감소하기 때문이다.^[1]

제조된 PLT 박막을 이용하여 제작한 초전형 적외선 센서의 적외선에 대한 응답특성은 그림 3의 측정 장치를 이용하여 측정하였다. 그림 6은 인체에서 나오는 적외선에 대한 적외선 센서의 초전 전압을 나타낸 것이다. 적외선에 의해서 유기된 초전 전압은 PLT5와 PLT10의 경우 800mV 이상, PLT15의 경우 500mV 정도 유기되었다. 이력특성에서 볼 수 있었던 것과 같이 PLT5, PLT10 박막을 이용한 적외선에서 잔류분극도가 크고 유기된 초전 전압도 크게 나타났다.

IV. 결론

본 연구에서는 PbO 과잉의 PLT 타겟을 사용하여 고주파 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 MgO(100) 기판 위에 PLT 박막을 제조하여 그 특성을 조사하였다. 기판온도를 580℃, 분위기압을 10mTorr, 고주파 전력밀도를 1.7W/cm² 및 Ar/O₂를 10/1로 하였을 때 PLT 박막들은 La 농도가 증가할수록 c-축 성장률과 정방정형성(c/a)이 감소하였고 확산형 상전이 특성을 나타내었다. La 조성에 따른 PLT 박막을 이용하여 적외선 센서를 제조하였으며, 이력 특성과 적외선 응답특성을 조사하였다. PLT5, PLT10, 및 PLT15 박막을 이용하여 제조된 적외선 센서의 이력특성에서 잔류분극도는 각각 3.57, 3.43, 및 1.71 μC/cm²으로 감소하는 값을 나타내었다. 제작된 적외선 센서는 적외선에 대해서 약 500mV 이상의 초전 전압과 신호대 잡음비가 10:1 이하의 응답특성을 나타내었다. 위의 결과로부터 고주파 마그네트론 스퍼터링법으로 MgO 기판 위에 제조된 PLT 박막은 초전형 적외선 센서의 초전 박막으로 응용이 가능하리라 생각된다. 특히 PLT5와 PLT10은 적외선 센서의 유망한 박막물질로 생각된다.

참고문헌

- [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] K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama, and I. Ueda, "Preparation of c-axis Oriented PbTiO₃

- Thin Films and Their Crystallographic, Dielectric, and Pyroelectric Properties," *J. Appl. Phys.*, vol. 60, no. 1, pp. 361-367, 1986.
- [3] R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima, and I. Ueda, "Pyroelectric linear array infrared sensors made of c-axis-oriented La-modified PbTiO_3 thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 63, no. 12, pp. 5868-5872, 1988.
- [4] Toshio Ogawa, Atsuo Senda and Tohru Kasanami, "Controlling the crystal orientation of lead titanate thin films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 30, no. 9B, pp. 2145-2148, 1991.
- [5] R. Takayama, Y. Tomita, K. Iijima, and I. Ueda, "Preparation and characteristics of pyroelectric infrared sensors made of c-axis oriented La-modified PbTiO_3 thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 61, no. 1, pp. 411-415, 1987.
- [6] 김상섭, "Surface Structure of $\text{MgO}(100)$ Substrates and Its Effects on the Growth of Ferroelectric PbTiO_3 Thin Films," 포항공대 박사학위논문, 1994.
- [7] K. Iijima, T. Takeuchi, N. Nagao, R. Takayama and I. Ueda, "Preparation and properties of lanthanum modified PbTiO_3 thin films by rf-magnetron sputtering," *IEEE Trans. on Electron Devices*, pp. 53-58, 1995.
- [8] L. H. Parker and A. F. Tasch, "Ferroelectric materials for 64Mb and 256 Mb DRAMs," *IEEE Circuits and Devices*, vol. 7, pp. 17-26, Jan 1990.
- [9] J. R. Choi, D. H. Lee, and S. M. Cho, "Epitaxially grown ferroelectric thin film capacitors for sensing applications," *Integrated Ferroelectrics*, vol. 5, pp. 119-131, 1994.
- [10] 강성준, 류정선, 윤영섭, "La 농도가 PLT 박막의 전기적 및 광학적 특성에 미치는 효과," 전자공학회논문지, 제33권, A편, 제2호, pp. 87-95, 2월 1996.
- [11] 최병진, 박재현, 김영진, 김기완 "c-축 배양된 PLT 박막의 특성 및 IR센서 응용," 센서학회지, 제5권, 제3호, pp. 87-92, 5월 1996.
- [12] 조성현, "MgO기판위에 증착시킨 PLT막의 특성 및 적외선 센서의 제조," 경북대학교 석사학위 논문 p.41, 1997.

 著 者 紹 介

조성현

「센서학회지 제6권 제1호」, 논문 97-6-1-08, p. 62 참조.
현재 현대전자(주) 근무

정재문

「센서학회지 제6권 제1호」, 논문 97-6-1-08, p. 62 참조.
현재 LG전자(주) 근무

이재곤

「센서학회지 제3권 제1호」, 논문 94-3-1-03, p. 25 참조.
현재 경북대학교 센서기술연구소 연구원

함성호

「센서학회지 제5권 제5호」, 논문 96-5-5-03, p. 29 참조.
현재 경북대학교 전자전기공학부 조교수

김기완

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

최시영

「센서학회지 제1권 제1호」, 논문 92-11, p. 100 참조.
현재 경북대학교 전자전기공학부 교수