

논문 2002-11-4-08

(Pb,La)TiO₃/LiTaO₃/(Pb,La)TiO₃ 다층 강유전 박막을 이용한 초전형 적외선 센서

성세경*, 이두현*, 최혁환*, 이명교*, 권태하*

Pyroelectric Infrared Sensors using (Pb,La)TiO₃/LiTaO₃/(Pb,La)TiO₃ Multilayer Ferroelectric Thin Films

Se-Kyoung Sung*, Du-Hyun Lee*, Hyek-Hwan Choi*,
Myoung-Kyo Lee* and Tae-Ha Kwon*

요 약

초전형 적외선 센서를 제작하기 위하여 rf 마그네트론 스퍼터링법으로 (Pb,La)TiO₃(PLT)/LiTaO₃(LTO)/PLT 강유전 박막을 증착한 후 급속 열처리하여 열처리 온도와 시간에 따른 결정성을 조사하였다. 강유전 박막의 c축 배향도에 따른 비유전율 및 유전손실을 측정하고 c축 배향도가 가장 큰 강유전 박막으로 제작된 센서에 대해 초전계수를 측정하여 센서의 전압-응답에 대한 성능지수 (F_V)와 감도에 대한 성능지수(F_D)를 구하였다. 얻어진 F_V , F_D 는 각각 6.15×10^{-10} C · cm/J, 1.98×10^{-8} C · cm/J였다.

Abstract

For fabrication of the pyroelectric IR sensor (Pb,La)TiO₃(PLT)/LiTaO₃(LTO)/PLT ferroelectric thin films was deposited by rf magnetron sputtering followed by rapid thermal annealing and the crystallinity as a function of annealing temperature and time was investigated. Permittivity and dielectric loss factor of ferroelectric thin films as a function of c-axis preferred orientation was measured. Also pyroelectric coefficient of ferroelectric thin films with largest c-axis preferred orientation was measured and obtain figure of merit of voltage response(F_V) and detectivity(F_D). In this case F_V , F_D was 5.63×10^{-10} C · cm/J, 1.98×10^{-8} C · cm/J, respectively.

1. 서 론

초전형 적외선 센서는 입사된 적외선에 의해 강유전체의 온도 변화에 따라 유기된 표면전하가 외부회로를 통해 전류나 전압을 출력하는 것이 기본적인 메카니즘이다.^[1] 초전형 적외선 센서는 입사된 적외선에 의해 발생된 캐리어가 출력신호에 기

여하는 양자정보보다 응답속도나 감도가 현저히 낮지만 양자형에 비해 냉각이 필요없고 저가이며 파장에 따른 감도의 변화가 없는 장점이 있어 응답속도나 감도를 향상시키기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.^[2-8]

응답속도나 감도를 향상시키기 위해서는 그에 비례하는 성능지수가 커야 하는데 성능지수의 파라미터인 초전계수(d)가 커야하고 비유전율(ϵ_r) 및 유전손실($\tan \delta$)과 체적비열(C_v)이 작아야 한다. 또한 Si 뒷면을 식각함으로써 열적으로 고립된 구조의 센서 제작이 필요하다.

초전계수를 크게 하기 위해서는 적당한 강유전 물질이 필요하고 강유전체의 분극 축인 c축은

* 부경대학교 전자공학과 (Department of Electronic Engineering, PuKyong National University)

<접수일자 : 2001년 9월 26일>

로 배향되어야 하는데 이것은 분극 축으로 결정 성장되었을 경우 표면 부유 전하가 가장 많이 발생하기 때문이다. 강유전 물질로 $PbTiO_3$ (PT), $Pb(Zr, Ti)O_3$ (PZT), $(Pb, La)(Zr, Ti)O_3$ (PLZT), $(Pb, Ca)TiO_3$ (PCT), $(Pb, La)TiO_3$ (PLT), $LiTaO_3$ (LTO) 등이 있다.⁽²⁻⁸⁾ 이 중에서 PLT 강유전 물질을 이용한 센서는 다른 물질에 비해 초전계수가 크지만 비유전율도 비교적 높은 단점이 있다.⁽⁷⁾ 또 LTO 강유전 물질을 이용한 경우 비유전율은 매우 작지만 초전계수도 낮다는 단점이 있다. 강유전 박막의 c축 배향은 기판과의 격자상수의 차이에 의해 좌우된다. 즉 강유전체의 c축 격자상수와 비슷한 a축 격자상수를 가지는 MgO 단결정을 이용하거나 MgO 박막을 Si 판 상에 증착된 기판을 이용하기도 한다.⁽⁹⁻¹¹⁾

본 연구에서는 열손실을 줄이기 위해 Si 뒷면의 식각이 용이하도록 스트레스 균형이 이루어진 $Si_3N_4/SiO_2/Si_3N_4/Si(N/O/N/Si)$ 기판을 이용하여 강유전 박막이 c축 배향되도록 MgO(200) 완충층과 Pt(200) 하부전극을 차례로 rf 마그네트론 스퍼터링으로 증착하였다.⁽¹²⁾ 이러한 Pt/MgO/N/O/N/Si 기판 상에 강유전 박막으로 PLT, PLT/LTO 및 PLT/LTO/PLT 박막을, 상부전극으로 열적 변동에 대한 노이즈가 적은 Ni-Cr 박막을 rf 마그네트론 스퍼터링으로 증착하였는데 이는 PLT 박막이 초전계수가 크지만 유전율도 비교적 크고 반면 LTO 박막은 PLT에 비해 초전계수는 낮지만 유전율이 낮으므로 PLT와 LTO를 적층함으로써 커패시터가 직렬 연결 되도록 하여 유전율을 낮추어 성능지수(Figure of merit)를 향상시키기 위함이다. 강

유전 박막을 PLT, PLT/LTO, PLT/LTO/PLT로 한 센서에 대해 결정성을 조사하고 초전계수, 유전율 및 유전손실을 측정 한 후 이 값들과 PLT 및 LTO 강유전체의 체적 비열값을 이용하여 센서의 전압응답 및 감도에 대한 성능지수를 구하였다. 성능지수를 구하기 위한 수식은 다음과 같다.

$$F_V = d/C_V \epsilon \epsilon_0 \quad (1)$$

$$F_D = d/C_V (\epsilon \epsilon_0 \cdot \tan \delta)^{1/2} \quad (2)$$

II. 실험 및 측정

강유전 박막의 기판으로 열차단 효과가 뛰어난 N/O/N/Si 상에 MgO(200) 박막을 증착한 후 하부전극으로 Pt(200) 박막을 rf 마그네트론 스퍼터링법을 이용하여 증착하였다. a축 배향성이 가장 우수한 Pt 박막 상에 rf 마그네트론 스퍼터링법으로 각각 PLT, LTO, PLT/LTO 및 PLT/LTO/PLT 박막을 증착하고⁽¹³⁾ 급속열처리 방식(RTP)으로 열처리하였다. PLT target은 스퍼터링시에 생기는 Pb 결핍을 보충하기 위해서 과잉 PbO 분말을 첨가하여 $Pb_{0.9}La_{0.1}Ti_{0.9875}O_3 : PbO = 4 : 1$ 의 비율로 하여 제작하였다. 표 1은 각 강유전 박막의 스퍼터링 조건과 열처리 조건을 나타낸 것이고 상부 전극으로는 rf 마그네트론 스퍼터링으로 증착된 Ni-Cr을 이용하였다. 열적으로 고립된 구조의 센서를 제작하기 위해 Si 기판의 뒷면을 식각하였는데 그 구조가 그림 1에 나타내었다.

표 1. PLT, LTO 박막의 스퍼터링 및 열처리 조건.

Table 1. Sputtering and annealing conditions of the PLT, LTO thin films.

PLT	증착조건	RF power	Substrate temperature	Atmospheric pressure	Gas composition (Ar : O ₂)	Base vacuum
		50 W	600 °C	10 mTorr	9 : 1	5 × 10 ⁻⁶ Torr
	열처리조건	temperature			time	
		610 ~ 670 °C			5 ~ 20 sec.	
LTO	증착조건	RF power	Substrate temperature	Atmospheric pressure	Gas composition (Ar : O ₂)	Base vacuum
		80 W	630 °C	8 mTorr	8 : 2	5 × 10 ⁻⁶ Torr
	열처리 조건	temperature			time	
		630 ~ 710 °C			5 ~ 20 sec.	

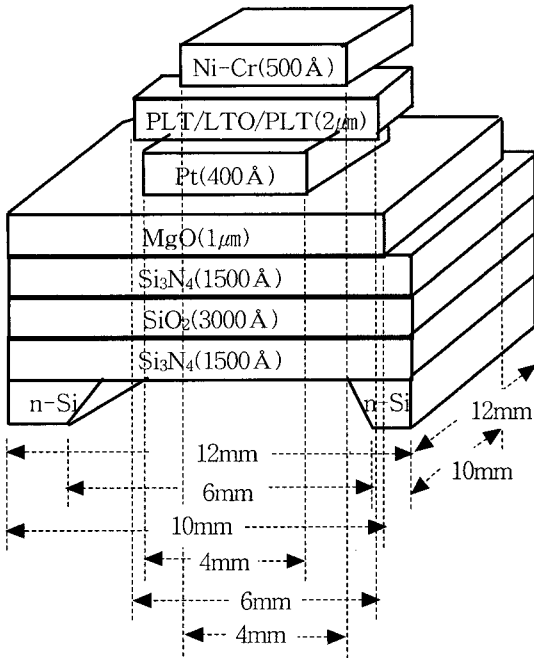


그림 1. 초전형 적외선 센서의 구조.
Fig. 1. Device structure of pyroelectric infrared sensor.

각 강유전 박막들의 결정성은 CuK α 1 선을 이용하여 X-ray diffractometer(XRD)(X'Pert-MPD System)로 분석하였다. 2°/min의 속도로 20 ~ 60°의 범위에서 scanning하였으며 tube의 전압과 전류는 각각 30 kV 및 40 mA로 고정하였다. ϵ_r 과 $\tan\delta$ 는 HP4192를 이용하여 측정하였고, 3 °C/min의 승온률로 열을 가한 뒤 초전전류 측정회로를 구성하여 측정 한 후 소자의 면적과 초전전류 및 승온률을 이용하여 초전계수 ρ 를 구하였다.

III. 결과 및 검토

1. PLT/LTO/PLT 박막의 결정성

강유전 박막을 RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로 증착할 경우, 그 결정성은 rf power, 기판 온도, 박막의 두께, 열처리 조건에 따라 크게 좌우된다. 50 W의 rf power, 600 °C의 기판온도 및 1 μ m의 두께로 증착된 PLT 박막에 대해 열처리 시간 및 열처리 온도를 변화시켜 가면서 나타난 XRD 결과를 그림 2, 3에 나타내었다. 열

처리 시간을 15초로 하였을 때, PLT의 (001) 피크가 상대적으로 높기 때문에 결정성이 우수하다고 볼 수 있다.

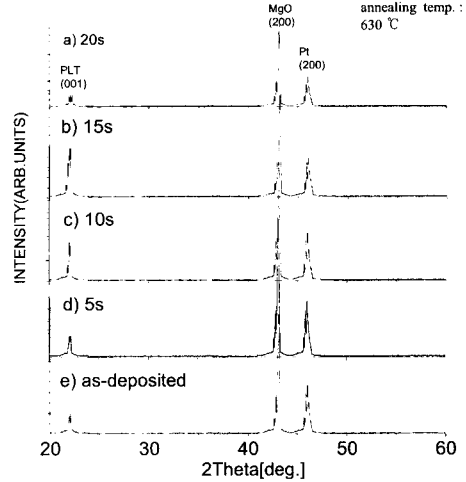


그림 2. 열처리 시간에 따른 PLT 박막의 X-선 회절곡선.
Fig. 2. XRD patterns of PLT thin films as a function of annealing time.

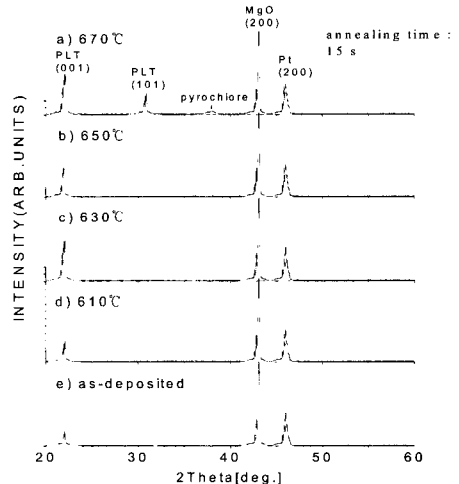


그림 3. 열처리 온도에 따른 PLT 박막의 X-선 회절곡선.
Fig. 3. XRD patterns of the PLT thin films as a function of annealing temperature.

열처리 시간이 짧으면, 타겟 제작시 과잉으로 첨가된 Pb가 박막에 그대로 잔류하여 Pb가 풍부

한 박막이 되고 반면에 열처리 시간이 너무 길면 파잉으로 첨가된 Pb의 양보다 휘발된 Pb의 양이 더 많아져 박막 내의 화학론적 양론비가 일치하지 않아서 결정성이 우수하지 못하다고 생각된다^[13]. 또 610 ~ 650 °C에서 열처리한 경우, 페로브스카이트 상만이 존재함을 알 수 있는데 이는 열처리 과정이 파이로클로어 상의 결정화는 억제하고 (001) 방향의 페로브스카이트 상의 결정화를 촉진시킨다는 것을 보여준다. 열처리 온도가 증가할수록 (001)면의 강도가 증가하여 630 °C에서 가장 높았지만 그보다 높은 온도에서는 상대적으로 (001) 피크가 감소하였고 670 °C에서 열처리한 경우 파이로클로어 상과 함께 (101) 방향의 피크가 혼재되어 나타나 c축 배향도가 감소함을 알 수 있다.

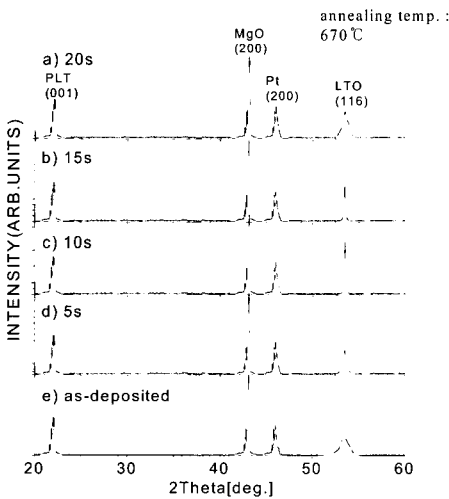


그림 4. 열처리 시간에 따른 LTO 박막의 X-선 회절곡선.

Fig. 4. XRD patterns of LTO thin films as a function of annealing time.

80 W의 rf power, 630 °C의 기판온도 및 1 μm 의 두께로 증착된 LTO 박막에 대해 열처리 시간 및 열처리 온도를 변화시켜 가면서 나타난 XRD 결과를 그림 4, 5에 나타내었다. 열처리 시간이 길어질수록 박막의 결정화가 촉진되어 10초동안 열처리한 박막에 대해 가장 sharp한 (116) 피크가 검출되었고 15초 이상 열처리하였을 때에는 결정화가 둔화되어 (116) 피크의 FWHM(Full Width at Half Maximum)이

증가하는 경향을 나타내었다. 열처리 온도가 높아질수록 (012)면에 대한 (116)면의 XRD 피크가 커지는데 690 °C 이상의 온도에서 열처리한 경우 상대적인 (116)면의 배향도가 감소함을 알 수 있다. 이는 열처리 온도가 증가할수록 박막 내의 LTO 격자가 안정된 (116)면으로의 활성화가 촉진되지만 온도가 더욱 증가하면 오히려 안정된 격자로 찾아갈 시간이 짧아져 결정화가 나빠지는 것으로 생각된다^[13].

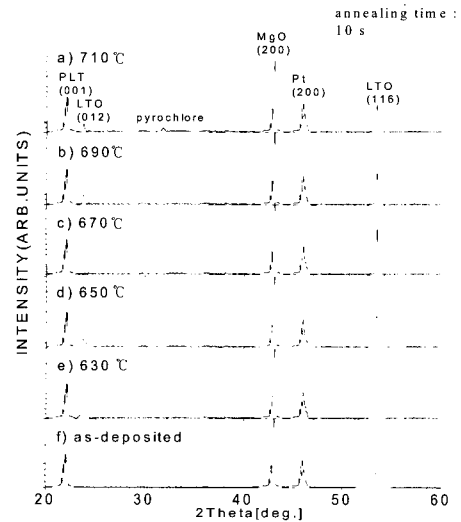


그림 5. 열처리 온도에 따른 LTO 박막의 X-선 회절곡선.

Fig. 5. XRD patterns of the LTO thin films as a function of annealing temperature.

2. PLT, PLT/LTO, PLT/LTO/PLT 커패시터의 유전 특성

그림 6, 7은 PLT, PLT/LTO, PLT/LTO/PLT 강유전 박막을 이용한 커패시터의 ϵ_r 과 $\tan \delta$ 를 c축 배향도의 함수로 나타낸 것이다. 여기서 전체적인 강유전 박막의 두께는 2 μm 로 유지하였다. 측정에 이용된 인가 전압은 10 mV였다. c축 배향도가 작아질수록 PLT 박막의 주 피크가 증가하게 되므로, PLT 박막으로 구성된 커패시터의 비유전율은 커지게 되고 c축 배향도가 커짐에 따라 비유전율과 유전손실은 크게 감소하였다. PLT/LTO 강유전 박막을 이용한 커패시터의 유전율과 비유전율을 PLT 강유전 박막으로 구성된 경우와 비교하면 비유전율은 c축 배향도가 1일 때 급격히 감소한 것을 알 수 있

다. 이는 PLT와 LTO의 유전율 차이에 따른 것으로, 이론치와 유사한 값을 나타내었다. PLT/LTO/PLT 강유전 박막을 이용한 경우 PLT/LTO 강유전 박막을 이용한 경우보다 유사하지만 작은 값을 나타내었다.

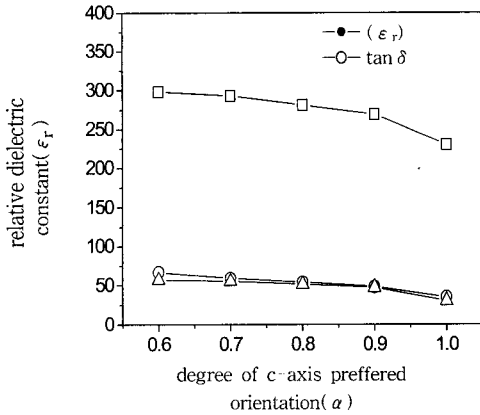


그림 6. Pt/MgO/N/O/N/Si 기판상에 증착된 PLT, PLT/LTO, PLT/LTO/PLT 박막의 c축 배향도(α)에 따른 ε_r.

Fig. 6. Plot of c-axis preferred orientation(α) v ε_r of the PLT, PLT/LTO, PLT/LTO/PLT thin films deposited on Pt/MgO/N/O/N/Si.

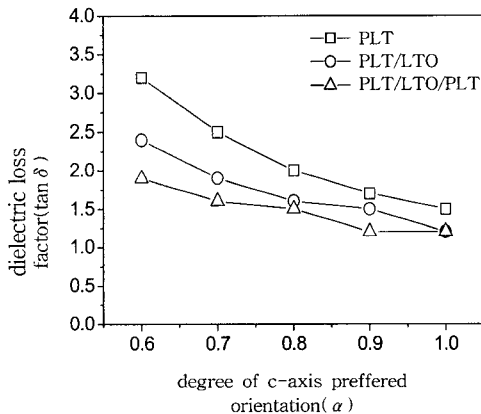


그림 7. Pt/MgO/N/O/N/Si 기판상에 증착된 PLT, PLT/LTO, PLT/LTO/PLT 박막의 c축 배향도(α)에 따른 tan δ.

Fig. 7. Plot of c-axis preferred orientation(α) vs. tan δ of the PLT, PLT/LTO, PLT/LTO/PLT thin films deposited on Pt/MgO/N/O/N/Si.

3. PLT, PLT/LTO, PLT/LTO/PLT 커패시터의 초전 특성

PLT, PLT/LTO, PLT/LTO/PLT에 대하여 c축 배향도가 가장 큰 강유전 박막을 이용한 커패시터를 대략 3 °C/min의 승온률로 실온부터 80 °C까지 변화시켜 가면서 측정된 초전 전류를 이용하여 구한 초전계수를 그림 9에 나타내었다. 모든 경우에 대해 bimorph 검지기의 특성에서 알 수 있듯이^[13] 유사한 값의 초전계수를 나타내고 있다. 즉 초전계수가 큰 강유전체와 상대적으로 작은 강유전체를 적층한 센서의 경우 초전전류는 초전계수가 큰 강유전체의 영향을 크게 받기 때문에 PLT 강유전 박막을 이용한 커패시터와 다른 커패시터의 초전계수가 유사한 값을 나타낸 결과를 보여주고 있다.

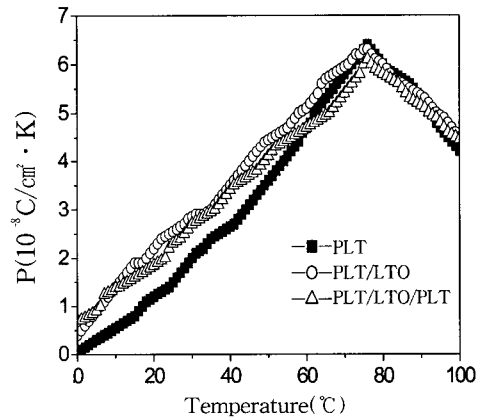


그림 8. PLT, PLT/LTO, PLT/LTO/PLT 강유전 박막으로 제작된 센서의 초전계수.

Fig. 8. pyroelectric coefficient of sensor with ferroelectric thin films of PLT, PLT/LTO, PLT/LTO/PLT.

VI. 결 론

본 연구에서는 감도 및 전압응답이 우수한 초전형 적외선 센서를 제작하기 위해 열적으로 고립된 구조를 가지며, 센서의 성능지수를 향상시키기 위하여 rf 마그네트론 스퍼터링법으로 증착하고 RTA(Rapid Thermal Annealing)공정으로 열처리하여 Ni-Cr/PLT/LTO/PLT/Pt/MgO/N/O/N/Si 형태의 다이아프램형 적외선 센서를 제작하였다. 강유전 박막을 PLT, PLT/

LTO, PLT/LTO/PLT으로 증착하고 후속 열처리하여 XRD 결과를 토대로 결정성을 고찰하였고, 유전율과 유전손실, 강유전 박막의 초전계수를 측정하고 이를 이용하여 각각의 경우에 대한 센서의 성능지수를 비교하였다. PLT/LTO/PLT 강유전 박막을 이용한 센서가 다른 것에 비해 가장 큰 성능지수를 나타내는데 이는 PLT나 PLT/LTO로 한 경우에 비해 초전계수가 작지만 유사하고 유전율 및 유전손실이 가장 작기 때문이다. 강유전 박막을 PLT로 하였을 때 F_V , F_D 는 각각 $0.88 \times 10^{-10} \text{ C} \cdot \text{cm}/\text{J}$, $0.86 \times 10^{-8} \text{ C} \cdot \text{cm}/\text{J}$ 였고, PLT/LTO로 하였을 때 F_V , F_D 는 각각 $5.63 \times 10^{-10} \text{ C} \cdot \text{cm}/\text{J}$, $1.66 \times 10^{-8} \text{ C} \cdot \text{cm}/\text{J}$ 였으며 PLT/LTO/PLT로 하였을 때 F_V , F_D 는 각각 $6.15 \times 10^{-10} \text{ C} \cdot \text{cm}/\text{J}$, $1.98 \times 10^{-8} \text{ C} \cdot \text{cm}/\text{J}$ 였다. 이 결과로 볼 때 PLT/LTO/PLT 강유전박막으로 이루어진 센서의 특성이 가장 우수하였다. 여기서 F_V 와 F_D 를 구하기 위한 PLT와 LTO 강유전체의 체적비열은 모두 $3.2 \text{ J}/\text{cm}^3 \cdot \text{K}$ 였다.

* 이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-1998-001-E00654)

참 고 문 헌

- [1] 최준립, "마이크로 가공기술을 이용한 강유전체 박막 초전형 적외선 센서", 대한전자 공학회지, 제35권 D편 제4호, pp. 403-410 (1998).
- [2] A. Kanduser et al., "Characterization of ferroelectric LiTaO₃ thin film", *Ferroelectrics*, vol 134, pp. 223-228, 1992.
- [3] Eiso Yamaka, Hirohito Watanabe, Hideki Kimura, Hiroyuki Kanaya and Haruo Ohkuma "Structural, ferroelectric, and pyroelectric properties of highly c-axis oriented Pb_{1-x}Ca_xTiO₃ thin film grown by radio-frequency magnetron sputtering" *Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 6 No. 5 pp. 2921-2928 (1998).
- [4] Takao Asakura, Koji Ishikawa, Atushi Sato and Masaru Okada "Preparation and Pyroelectric Characteristics of Pb(Zr,Ti)O₃ Thin Films Grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition" *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35 No. 9B pp. 4886-4889 (1996).
- [5] Tomoaki Futakuchi, Kastumi Tanino, Hironobu Sawasaki and Masatoshi Adachi "Low-Temperature Mixed Sintering of Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃-Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O₃ Ceramics and Their Pyroelectric Properties" *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 36 No. 9B pp. 5981-5983 (1997).
- [6] Kenji Lijima, Yoshihiro Tomita, Ryoichi Takayama and Ichiro 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).
- [7] 장지근, 김민영, 이상열, 장호정 "(Pb, La)TiO₃계를 이용한 적외선 센서용 초전 박막의 연구" *Korean Journal of Materials Research*, Vol. 6 No. 8 pp.825-832 (1996).
- [8] M. Kobune, S. Fujii, R. Takayama and A. Tomozawa, "Preparation and Pyroelectric Properties of (Pb, La)(Zr, Ti)O₃ (PLZT) Thin Films", *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 35 No. 9B, pp. 4980-4983 (1996).
- [9] 조성현, 이재근, 최시영, "MgO기판위에 올린 PLT박막의 특성과 적외선 센서의 제작", *The 7th Conference on Sensor Technology*, 제7권 제1호, pp. 123-128 (1996).
- [10] S. Kim and S. Baik, "Effects of surface structures of MgO(100) single crystal substrates on ferroelectric PbTiO₃ thin films grown by radio frequency sputtering", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 13 No.

1. pp. 95-100 (1995).
- [11] Kohli, C. Wuethrich, K. Brooks, B. Willing, M. Forster, P. Murali, N. Setter and P. Ryser "Pyroelectric thin-film sensor array" Sensors and Actuators A, Vol. 60 pp. 147-153 (1997).
- [12] 김성우, 성세경, 류지열, 최우창, 최혁환, 이명교, 권태하, "초전형 적외선 센서를 위한 MgO(100)/Si₃N₄/SiO₂/Si₃N₄/Si 기판 제작", 한국센서학회지, 제 9권 제 2호, pp. 90-95 (2000).M.
- [13] 성세경, 권태하 등 "초전형 적외선 센서용 (Pb,La)TiO₃ 강유전 박막의 결정성", 한국 센서학회 부산경남 지부 제 2차 학술발표대회, 제 2권, 제 1호, pp. 3-7, 2000.
- [14] Sidney B. Lang and Marin Alexe "Optimization and Experimental Verification of a Pyroelectric Bimorph Radiation Detector" IEEE, pp. 195-198 (1998).

著 者 紹 介

성 세 경

1999. 2. 부경대학교 전자공학과 공학사.
2002. 2. 부경대학교 대학원 전자공학과 공학석사.
주관심 분야 : 반도체 센서, 강유전 메모리, 태양전지

이 두 현

1999. 2. 여수대학교 전자통신공학과 공학사.
2002. 2. 부경대학교 대학원 전자공학과 공학석사.
주관심 분야 : 반도체 센서, 강유전 메모리, 태양전지

최 혁 환

1979. 02. 경북대학교 전자공학과 공학사.
1982. 11. ~ 1988. 8. MBC 문화방송사.
1990. 12. Arizona state University 공학석사.
1993. 05. Arizona state University 공학박사.
1994. 03. ~ 현재 부경대학교 전자컴퓨터정보통신공학부 부교수
주관심 분야 : RF IC DESIGN, 센서, 아날로그 IC DESIGN

이 명 교

1963. 02. 경북대학교 물리학과 이학사
1981. 02. 동아대학교 전자공학과 공학석사
1987. 02. 동아대학교 전자공학과 공학박사
현재 부경대학교 전자컴퓨터정보통신공학부 교수
주관심 분야 : 전자공학, 전자재료, 전자물성

권 태 하

1975. 08. 경북대학교 전자공학과 공학사.
1990. 02. 경북대학교 전자공학과 공학석사.
1993. 05. 경북대학교 전자공학과 공학박사.
1982. 03. ~ 현재 부경대학교 전자컴퓨터정보통신공학부 교수
주관심 분야 : 적외선 센서 제작 분야, 유전체 비휘발성 메모리 제작 분야, 박막형 초전도체 제작 분야, 태양전지 제작 분야, RF IC DESIGN