

Sol-Gel 법으로 제작된 PZT(30/70) 후막의 초전 특성

송금석, 장동훈, *강성준, 윤영섭

인하대학교 전자전기공학부, *여수대학교 반도체·응용물리학과

전화 : 032-873-1345

Pyroelectric Properties of PZT(30/70) Thick film Prepared by Sol-Gel Method

Kum Suck Song, Dong Hoon Chang, *Seong Jun Kang, Yung Sup Yoon

School of Electronic & Electrical Engineering, Inha University

E-mail : thdrmatjr@hotmail.com

Abstract

PZT(30/70) thick film was fabricated by using 1,3 propanediol-based sol-gel method. Prepared film of pyroelectric property was investigated by Dynamic method of modulation frequency dependence. Pyroelectric coefficient was obtained about 5.0×10^{-8} C/cm² · K. The figure of merits for voltage responsivity and specific detectivity were 3.4×10^{-11} C · cm/J and 5.9×10^{-9} C · cm/J, respectively, because of relative high-dielectric constant and high-pyroelectric coefficient. Voltage responsivity was increased at low modulation frequency and it was decreased at high modulation frequency. Voltage responsivity was maximum 1.84 V/W at 10 Hz. As Johnson noise is dominant, Noise voltage was increased nearly proportional to $f^{1/2}$. Noise equivalent power and specific detectivity were 2.83×10^{-7} W/Hz^{1/2} and 3.13×10^5 cm · Hz^{1/2}/W the same frequency at 80 Hz, respectively.

I. 서론

초전 소재로 사용되는 여러 강유전체 물질 중 Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ (PZT) 는 Zr 농도에 따라 정방정상과 능면체정상으로 변화되므로 이에 따라 다양한 전기적, 광학적 특성을 갖는다.^[1-2] 특히, 상온에서 동작하고 감도의 파장 의존성이 작은 초전형 적외선 센서는 온도 또는 주파수 변화에 의해 사물을 감지하는 것이 가

능하여 경보기 및 검출기 등의 보안 시스템에 광범위하게 사용되어왔고, 공장 자동화, 군사용, 의학용에까지 그 활용 범위가 확산되어가고 있다.^[3-4]

이러한 초전형 적외선 센서에서 초전 소재의 응답의 고속화를 위해 초전 소재의 두께가 얇아져야 하지만, dynamic 방법을 이용한 측정에서 초전 소재의 두께 감소에 따른 기판과 주변으로의 열 손실이 증가하므로 두께를 무조건 얇게 하여 제작할 수 없다. 최적의 특성을 얻기 위해 수 μm 의 두께가 요구된다.^[5] 하지만 지금까지의 연구는 얇은 박막이나 bulk 세라믹의 초전 특성에 국한되어 이루어진 반면 후막의 초전 특성에 대한 연구는 많이 이루어지지 않고 있다. 따라서, 본 연구에서는 PZT 후막을 제작하기 위해 조성 제어가 용이하며 경제적인 sol-gel 법으로 1,3-propanediol 을 이용한 PZT(30/70) 후막을 제작하고, dynamic 방법을 이용하여 전압감도, 잡음전압, 잡음등가전력, 비검출능 등의 주파수에 따른 초전특성을 조사하였다.

II. 실험 방법

PZT(30/70) 후막을 제작하기 위해 1,3 propanediol 을 이용한 sol-gel 법으로 PZT 혼합용액을 제조하였다. Pb 용액의 경우, drying 이나 annealing 같은 열처리 과정 중 Pb 휘발로 인한 Pb 부족 때문에 pyrochlore 상이 생기는 것을 막기 위해 Pb(12.5%) 과잉 첨가하였다. 점성을 높이기 위해 1,3 propanediol 을 첨가하여 최종적으로 0.6M 의 PZT 코팅 용액을 만들

었다.

제작된 코팅 용액은 Pt/TiO₂/SiO₂/Si 기판 위에 spin coating 법을 이용하여 증착 시켰다. film 은 coating 과 drying 을 3회 반복하여 1μm 두께를 얻었다. 제작된 PZT 후막의 초전특성을 측정하기 위해 면적이 1mm 인 특별히 제작된 mask 를 이용하여 PZT 후막의 표면에 sputter 를 이용해 Ni-Cr 을 상부전극으로 증착 시켰다. film 의 끝 부분을 불산 (hydrofluoric acid) 을 이용하여 Pt 하부전극을 etching 시킨 후 전기적 접촉을 위해 상부전극과 하부전극에 silver past 를 하여 PZT(30/70) 후막의 초전특성 측정을 위한 소자로 제작하였다.

측정 시스템은 black body, temperature controller, optical chopper(SR 540), cell box, lock-in amplifier(EG&G 124A) 및 oscilloscope(Tektronix 244SA) 등 크게 black-body radiation 의 heat source 부분과 초전 소재 및 주변 회로와 같은 신호화 부분, 그리고 lock-in amplifier 및 oscilloscope 와 같은 측정 부분의 세 부분으로 이루어진 시스템을 구성하고 있다.

III. 결과 및 논의

Fig. 1 은 PZT 후막의 변조 주파수에 대한 전압감도 (R_V) 를 나타낸 것이다. 적외선 센서의 전압감도는 다음의 식 (1) 과 같이 정의된다.

$$R_V = \frac{U_L}{F_0 A} \left[\frac{V}{W} \right] \quad (1)$$

여기서 U_L 은 주파수에 따라 출력되는 초전전압 이고, F₀ 는 black body 에서 나와 film 에 입사되는 복사 열선속, 그리고 A 는 센서의 수광 면적(Ni-Cr 전극의 면적) 이다. 전압감도는 복사 열선속과 수광면적이 일정하므로 초전전압과 같은 경향성을 보여준다. 초전 전압은 분극의 크기 및 변화량을 주파수 분산의 관점에서 보면, 저주파 영역에서는 분극의 재배향 속도가 변조 주파수의 속도보다 빠르기 때문에 시료내의 분극들이 자유로이 움직일 수 있어 분극량이 증가하고 주파 영역에서는 분극의 재배향이 주파수 증가에 따른 열선속의 속도보다 느려져 분극의 움직임이 충분히 대응하지 못하므로 초전응답 특성인 초전전압이 현저하게 감소함을 볼 수 있다.

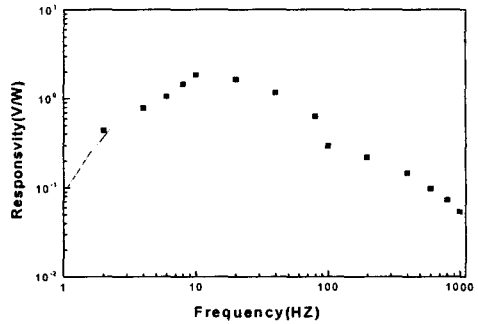


Fig. 1. Voltage responsivity with chopper frequency in the PZT(30/70) thick film.

Table 1. 에 PZT(30/70) 후막의 비유전률 (ε_r), 유전손실 (tanδ), 초전계수 (p) 및 재료평가 지수인 F_D 와 F_V 를 나타내었다. 이때 체적 비열 (C_v) 은 2.9×10⁶ J/m³·K 를 사용하였다. 초전계수는 약 5.0×10⁻⁸ C/cm²·K 으로 3.8×10⁻⁸ C/cm²·K 인 bulk 에서 보다 우수한 값을 나타내었다.^[6]

Table 1. Dielectric constant, dielectric loss, pyroelectric coefficient, and figure of merits of PZT(30/70) thick film

ε _r	tanδ	p (C/cm ² ·K)	F _V (C·cm/J)	F _D (C·cm/J)
886	0.03	5.0×10 ⁻⁸	3.4×10 ⁻¹¹	5.9×10 ⁻⁹

초전형 적외선 센서의 평가에서 입사 적외선 강도, 복수율, 증폭기 등에 의한 영향을 받지 않고 비유전률, 유전손실, 체적비열, 초전계수 와 같은 초전 재료의 고유한 재료 특성 값으로 표현되는 전압 및 비검출능 (D*) 에 대한 재료평가지수 (figure of merit)는 식 (2), (3) 과 같이 표현된다.^[7]

$$F_V = \frac{p}{c_v \epsilon_r} \left[\frac{C \cdot cm}{J} \right] \quad (2)$$

$$F_D = \frac{p}{c_v \sqrt{\epsilon_r} \tan \sigma} \left[\frac{C \cdot cm}{J} \right] \quad (3)$$

여기서 F_V 와 F_D 는 각각 전압감도와 비검출능을 위한 재료평가지수이다. 위 식에서도 알 수 있듯이 일반적으로 초전소재가 갖추어야 할 조건은 초전계수가 커

야 하며, 체적비열이 작고, 비유전율과 열잡음의 원인이 되는 유전손실은 가능한 작아야 한다. PZT(30/70) 후막의 1 kHz 의 주파수에서 측정된 비유전율과 유전손실을 이용하여 계산된 F_v 와 F_D 는 각각 $3.4 \times 10^{-11} \text{ C} \cdot \text{cm}/\text{J}$ 과 $5.9 \times 10^{-9} \text{ C} \cdot \text{cm}/\text{J}$ 이었다.

Fig. 2 는 PZT 후막의 변조 주파수에 대한 잡음 전압 (V_N) 을 측정한 것이다. 초전형 적외선 센서의 중요한 특성 중 하나는 잡음 특성이다. 초전형 적외선 센서에 대한 잡음의 원인으로는 검출기의 유전체 손실에 의한 잡음 성분, 입력저항에 의한 Johnson 잡음 성분, 검출기의 열적 변동에 기인한 열적 잡음 성분 및 증폭소자 (JFET) 에 기인한 전류, 전압 잡음 성분이 있다. Fig. 2 에서 볼 수 있듯이 잡음 전압이 잡음 전압이 변조 주파수에 따라 $f^{1/2}$ 에 비례하는데, 이는 Johnson 잡음이 초전형 적외선 센서에서 매우 우세하다는 것을 보여준다. 다음 수식은 Johnson 잡음에 대한 잡음 전압의 이론적 수식이다.^[8]

$$V_N = \frac{[4KR^2\omega C_d \tan \delta]^{1/2}}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (4)$$

여기서 σ 는 Stephan-Boltzman 상수 ($5.67 \times 10^{-12} \text{ W}/\text{cm}^2 \cdot \text{K}$) 이고, C_d 는 유전체의 캐패시턴스, R 은 전체 저항(유전체 저항과 load 저항의 합) 이며, C 는 전체 캐패시턴스(유전체 캐패시턴스와 load 캐패시턴스의 합) 이다.

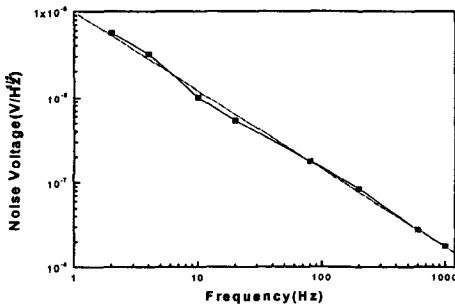


Fig. 2. Noise voltage with chopper frequency in the PZT(30/70) thick film.

실제 초전형 적외선 센서로의 성능을 말해주는 잡음등가전력 (noise equivalent power, NEP) 은 잡음 전압과 출력전압이 같게 될 때의 최소 적외선 입사강도를 나타내며, 다음의 식 (5) 와 같이 표시된다.

$$NEP = \frac{V_N}{R_V} \left[\frac{W}{\sqrt{\text{Hz}}} \right] \quad (5)$$

값이 작을수록 우수한 특성을 보이는 NEP 는 Fig. 3 에서 볼 수 있듯이 100 Hz 이하의 낮은 주파수에서는 전압감도가 거의 일정하고 잡음전압이 주파수의 제곱근에 반비례하는 경향을 보이므로 감소하다가, 100 Hz 이상의 높은 주파수에서는 전압감도가 주파수에 반비례하는 경향을 보이므로 다시 증가하는 현상을 보인다. 80 Hz 의 주파수에서 $2.9 \times 10^{-7} \text{ C} \cdot \text{cm}/\text{J}$ 으로 가장 작은 값을 나타내었다.

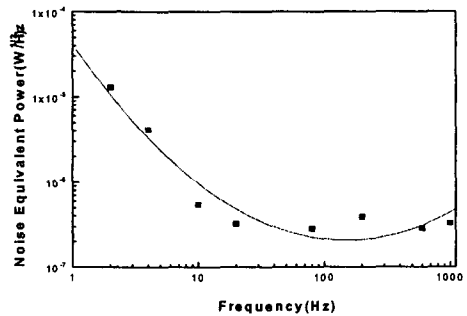


Fig. 3. Noise equivalent power with chopper frequency in the PZT(30/70) thick film.

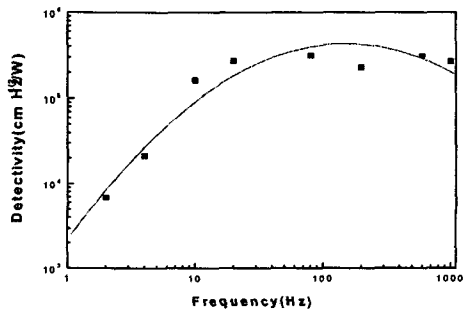


Fig. 4. Detectivity with chopper frequency in the PZT(30/70) thick film.

센서의 비검출능 (specific detectivity, D^*) 은 단위 수광 면적에 단위 적외선 입사광을 조사 하였을 때, 1 Hz 의 대역폭을 갖는 증폭기에 발생하는 신호 대 잡음의 비로서 식 (6) 과 같이 표시된다.^[7]

$$D^* = \frac{\sqrt{A}}{NEP} \left[\frac{\text{cm} \sqrt{\text{Hz}}}{\text{W}} \right] \quad (6)$$

D^* 는 NEP 와 역수 관계에 있으며, 클수록 우수한 특성을 나타낸다. Fig. 4 에서 PZT(30/70) 후막의 변조 주파수에 대한 D^* 을 보여준다. 80 Hz에서 $3.06 \times 10^5 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} / \text{W}$ 으로 가장 큰 값을 나타내었다.

IV. 결론

1,3 propanediol 을 이용한 sol-gel 방법으로 3회 코팅으로 약 $1 \mu\text{m}$ 두께의 crack-free 한 PZT(30/70) 후막을 제작하였다. 제작된 film 의 초전특성을 분석하여 1,3 propanediol 을 이용한 후막 제작이 초전형 적외선 센서 소자 제작에 가능한지를 조사하였다. 초전특성은 static 방법과는 달리 비파괴적이라는 장점을 갖는 dynamic 방법을 이용해 주파수에 따른 출력전압과 잡음전압을 측정하였다. 제작된 PZT(30/70) 후막의 초전전압은 약 10 Hz 에서 가장 큰 값인 $7.6 \times 10^{-3} \text{ mV}$ 을 나타내었고, 잡음전압은 Johnson noise 의 영향으로 변조된 주파수에 따라 $f^{-1/2}$ 에 비례하는 경향을 보였다. 잡음등가전력 및 비검출능은 각각 $2.9 \times 10^{-7} \text{ C} \cdot \text{cm} / \text{J}$, $3.06 \times 10^5 \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} / \text{W}$ 으로 양호한 특성을 나타내었다. 이상의 결론으로부터 본 연구에서 채택한 1,3 propanediol 을 이용해 제작된 후막은 우수한 초전특성을 나타내어 초전형 적외선 센서의 제작에 적합한 것을 확인 할 수 있었으며, 보다 우수한 재료평가지수를 얻기 위해 낮은 비유전율과 유전손실을 갖는 센서 재료에 응용할 경우 초전형 적외선 센서로의 실용 가능성이 기대된다.

V. Reference

- [1] H. Watanabe, T. Mihara and C. A. Paz De Araujo, " Device Effects of Various Zr/Ti Ratios of PZT Thin-Films Prepared by Sol-Gel Method.", *Integrated Ferroelectrics*, pp139~150, 1991.
- [2] G. H. Haertling, "Ferroelectric Ceramics : History and Technology", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 84 pp. 797~818, 1999.
- [3] S. T. Liu, Donald Long, "Pyroelectric Detectors and Materials", *Proceedings of the IEEE*, vol. 66, pp. 14~26, 1978.
- [4] R. W. Astheimer, F. Schwarz, "Thermal Imaging Using Pyroelectric Detectors", *Applied Optics*, vol. 7, no. 9, pp. 1687~1695, 1968.
- [5] R. Tkakyama, Y. Tomita, K. Iijima, L. Ueda, "Preparation and characteristics of pyroelectric infrared sensors made of c-axis oriented La-modified PbTiO_3 thin films", *J. Appl. Phys.*, vol. 61(1), pp. 411~415, 1987.
- [6] G. De. Ciccio, B. Morten, D. Dalmonego, M. Prudenziati. "Pyroelectricity of PZT-based thick-films", *Sensor and Actuators* 76, pp. 409~415, 1999.
- [7] 황형인, "비냉각형 적외선 센서 기술동향", *전기전자재료* II 권 제 7호, pp. 574~580, 1998.
- [8] A. Hossain, M. H. Rashid, "Pyroelectric Detectors and Their Application", *IEEE Transactions on Industry Applications*, vol. 27, no. 5, pp. 824~829, 1991.