

Modified PZT계 초전형 적외선 센서개발

황학인 · 박준식* · 오근호

한양대학교 공과대학 세라믹공학과

*전자부품종합기술연구소 부품연구2팀

(1996년 1월 5일 접수)

Modified PZT System for Pyroelectric IR Sensor

Hak-In Hwang, Joon-Shik Park* and Keun-Ho Auh

Dept. of Ceram. Eng., Hanyang Univ., Seoul Korea

*Materials and Components Research, Team #2, KETI

(Received January 5, 1996)

요 약

Modified PZT계 세라믹 및 초전형 적외선 센서 시작품을 제조하여 그 전기적 특성과 초전 특성을 평가하였다. $0.05\text{PSS} + y\text{PT} + (0.95 - y)\text{PZ} + 0.4 \text{ wt}\% \text{MnO}_2$ 계에서 개개 원료 분말은 attrition milling 시간 조절을 통해 입도가 제어하여 사용하였으며, 소결온도와 소결시 분위기에 따른 밀도, 결정 구조 및 미세 구조 등을 분석하여 최적 제조 조건을 조사하였다. 동일계에서 y mole이 0.11인 소결체가 poling후 유전상수는 가장 낮았으며, y mole값이 증가되면 유전상수는 증가되었다. $0.05\text{PSS} + 0.11\text{PT} + 0.84\text{PZ} + 0.4 \text{ wt}\% \text{MnO}_2$ 의 curie 온도는 237°C 였다. 소결체를 poling후 가공하여 TO-5 package에 조립한 후 초전 특성을 측정하였는데, 최대 출력 전압은 3V이었다.

ABSTRACT

Fabricated modified PZT system for pyroelectric IR sensor were analyzed and characterized for dielectric, piezoelectric and pyroelectric properties. Particle size and distribution of source powders were controlled by attrition milling process. $0.05\text{PSS} + y\text{PT} + (0.95 - y)\text{PZ} + 0.4 \text{ wt}\% \text{MnO}_2$ system was fabricated and investigated sintering density, crystal structure and micro-structure through sintering conditions, sintering temperature and sintering atmosphere. The poled sintered system of $y=0.11$ showed the lowest dielectric constant. The dielectric constants were increased with increasing y -mole ratio. The pyroelectric properties of modified PZT systems which were assembled to TO-5 package were measured by IR measurement system, average out-voltage of $0.05\text{PSS} + 0.11\text{PT} + 0.84\text{PZ} + 0.4 \text{ wt}\% \text{MnO}_2$ was 3V.

Key words: PZT, IR, Sensor, Pyroelectric

1. 서 론

초전형 적외선 센서는 침입자 감지용 센서로서 사용되기 시작하여, 최근에는 가전용으로 인체감지기능을 이용한 자동문, 자동조명, 에어컨의 자동제어, 방문자 감지기등에 사용되며, 군사용으로는 미사일의 열 추적 장치나 야간 감시적외선 카메라등에 사용되고, 산업용으로는 건물의 열측정 관리시스템, 전자제품의 열 분포 측정기, 의료용 열진단기등으로 폭 넓게 사용되고 있다. 최근에는 세라믹 초전체를 이용하여 단순형 센서 뿐만 아니라 2차원 어레이 센서까지 개발 상용화 되고 있고,

점차 다양한 분야로 그 시장은 확대되고 있는 상황이다^{1,2}.

초전체 센서의 개발에 있어 중요한 것은 센서를 구성하는 핵심소자인 초전체 재료의 개발과 이의 미세 가공 기술과 패키지 설계 기술에 있다. 초전체 센서는 주로 PZT계 복합 3성분계 조성이 이용되고 있는데, 이는 복합 3성분계는 조성 변화에 따른 재료특성의 선택 폭이 넓고, 미소 첨가제에 의해 전기적 특성의 개선을 꾀할 수 있는 장점이 있기 때문이다^{3,4}.

국내에서는 PZT계 조성의 압전체로의 응용에 대한 연구는 비교적 많이 진행되어 왔으나, 전기광학적인 특

성을 연구해야 하는 초전체 분야에 대한 연구는 활발히 진행 되고 있지 못하다. 고부가가치 제품으로의 상품 전개를 위해서는 초전체 재료의 합성과 제조 공정 기술은 필연적으로 확보를 해야 하며, 이에 대한 기술의 개발은 매우 시급한 상황이라고 할 수 있다.

원료 분말 입도, 소결 온도, 소결 분위기, 첨가물 등이 소결체의 특성에 미치는 영향을 조사하였으며, 이의 결과로부터 선택된 재료의 초전 특성을 평가하였다. 본 연구의 목적은 ferroelectric 재료인 modified PZT계 세라믹의 전기적 특성과 초전 특성을 평가하고, 시작품의 평가 기술을 확립하며, 고부가가치 2차원 어레이 센서의 개발을 위한 기반 기술을 구축하는 데에 있다. 이를 위해 본 연구에서는 유전, 압전 특성이 우수한 Pb(Zr,Ti)O₃ 세라믹에 Pb(Sb_{1/2}Sn_{1/2})O₃를 고용시키고 여기에 MnO₂ (0.4 wt%)를 과잉 첨가시킨 조성을 소성 및 가공하여 초전형 적외선 센서의 초전체료로서 응용하려고 하였다.

2. 실험 방법

대표적인 실험 순서는 Fig. 1에 나타내었다. 본 연구에

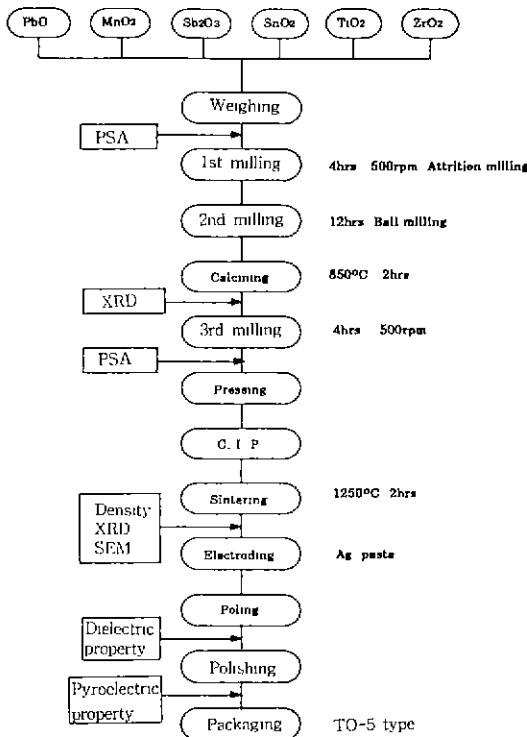


Fig. 1. The flow chart of fabrication of PSS-PT-PZ system.

사용된 원료의 순도와 제조 회사 및 평균 입경을 Table 1에 나타내었다.

조성식 $x\text{Pb}(\text{Sn}_{0.5}\text{Sb}_{0.5})\text{O}_3 + y\text{PbTiO}_3 + z\text{PbZrO}_3 + 0.4 \text{ wt\% MnO}_2$ (이하 PSS-PT-PZ+0.4 wt%MnO₂, $x+y+z=1$)에서 $x=0.05$, $y=0.11\sim 0.29$ 와 $z=0.66\sim 0.84$ 의 범위에서 분비를 무게비로 계산한 후 전자저울(Mettler AT200)을 사용하여 0.0001 g까지 시료를 평량되었다. 1차분쇄에는 attritor가 사용되었으며 이때 용매로는 증류수, media로는 3 mm 지르코니아 볼을 사용하여 30분~8시간까지 분쇄시간을 변화시켰다. Attritor로 분쇄된 시료를 12시간동안 ball mill로 2차혼합 및 분쇄를 하였다.

혼합된 분말은 알루미늄 도가니에 시료를 넣고 850°C에서 2시간 동안 하소시켰고, attritor에 의해 3차 재분쇄되었다. 분말을 평량 후 500 cc용 jar에 직경 3 mm 지르코니아 ball을 이용하여 500 rpm으로 attrition milling 하였으며, 시간별로 시료를 채취하여 Laser 회절산란법을 이용한 nicomp사의 model 370(1 μm 이하)과 770 A Particle analyser로 평균입도를 측정하였다. 1차분쇄와 마찬가지로 30분에서 8시간까지 분쇄하여 시간별로 시료를 채취하여 평균입경을 구함으로써, 하소후 시료에 대한 attritor의 분쇄 효과가 얻어졌다. 준비된 시료는 원통형 금형(φ 12 mm)에 0.5 g씩 넣고 0.4 ton/cm²로 가성형한 후 10 ton/cm²으로 CIP(Cold Isostatic Press)되었다. 본 소결에 앞서 유기물을 없애기 위해 600°C에서 30분간 유지되었고, 1230~1280°C 범위에서 2시간동안 소결되었다. 소결 중에는 PbO 휘발을 억제하기 위해서 PbZrO₃ 분위기 분말을 PSS-PT-PZ+0.4 wt%MnO₂에 대한 무게비를 변화시켜 사용하여 그 소결체의 특성을 알아보았다.

소결 시편에 대해 다음과 같은 실험을 하였다. 소결된 시편을 #1200 SiC 연마지에 연마한 후 silver paste를 silk screen으로 printing한 후 550°C에서 10분간 유지시켜 전극을 형성시켰다. 이와 같이 제작된 디스크 형

Table 1. Properties of Source Materials

Raw materials	Purity (%)	Particle diameter
SnO ₂	99.748	1.94 μm
Sb ₂ O ₃	99.0	2.22 μm
PbO	99.7	3.80 μm
ZrO ₂	99	5.20 μm
TiO ₂	99.0	1.73 μm
MnO ₂	GR	4.54 μm
La ₂ O ₃	special grade	3.04 μm

태의 시편은 100~135°C의 실리콘 오일속에서 25~35 KV_{DC}/cm 범위에서 분극처리되었고 유전 및 초전 특성이 측정되었다.

결정구조를 분석하기 위해 X-ray 회절 분석이 사용되었다. 이때 사용된 X-ray는 Cu K α 선으로 30 KV, 200 mA 조건에서, 2 θ =0°~80° 범위에서 peak를 관찰하였다.

시편의 평균 결정립 크기와 기공의 존재 등 미세 구조의 관찰을 위해서 시편의 파단면이 SEM(Hitachi S-2700)에 의해 관찰되었다. KS L 4008의 규격에 의해 비중을 구하였다. 소결된 시편의 기계적 경도는 micro-vickers 경도계를 이용하여 구하였다. 따라서 온도에 따른 시편의

정전용량(C)과 유전손실(tan δ)의 변화는 LCR meter와 ETS(Saunders and Assoc. Inc.) 장치로 측정되었다.

소결 시편을 125~135°C에서 25~35 KV_{DC}/cm로 20분간 분극 처리한 후 다음과 같은 실험을 하였다. Piezo d₃₃ tester를 사용하여 d₃₃가 측정되었고, 분극후의 depoling 변화를 관찰하기 위해 Impedance/gain phase Analyzer(HP 4194A)가 사용되었다. 시편은 박판(두께 0.2 mm)으로 가공한 후, 니켈을 0.1 μ m 두께로 진공증착하여 전극을 형성하였다. 이때 전극면적은 1×2 mm로 dual 형으로 설계하였고, TO-5 패키지에 실장하였다. 내부 등가회로도 는 Fig. 2와 같다.

사용된 측정 장치는 Fig. 3과 같다. 이 장치는 computer에 의해 자동제어되는 monochrometer로서 발산광의 파장은 2~20 μ m 범위이고 필터를 사용하지 않고 측정하였으며, 이때의 광 강도는 2.17 mW/cm²이다. 초전특성의 주파수 의존성을 평가하기 위해 chopper frequency를 0~8 Hz까지 변화시켰고, 초전소자 TO-5 패키지에서의 광 필터는 5~14 μ m의 bandpass를 갖는 cut-on 필터를 사용하였다.

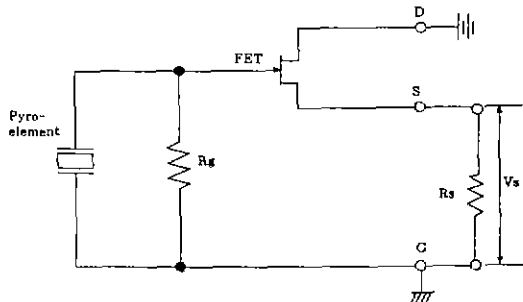


Fig. 2. Electronic circuit of pyroelectric infra-red sensor.

3. 결과 및 고찰

Table 1에서와 같이 원료의 평균 입도는 1.73~5.20

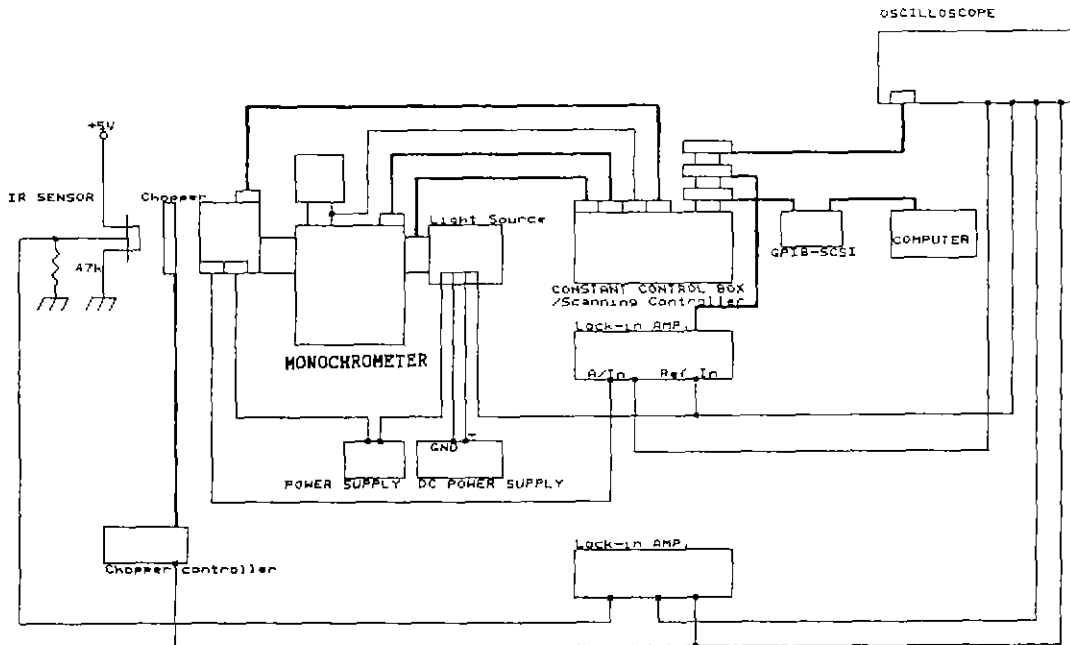


Fig. 3. Electronic circuit of voltage responsivity measurement system.

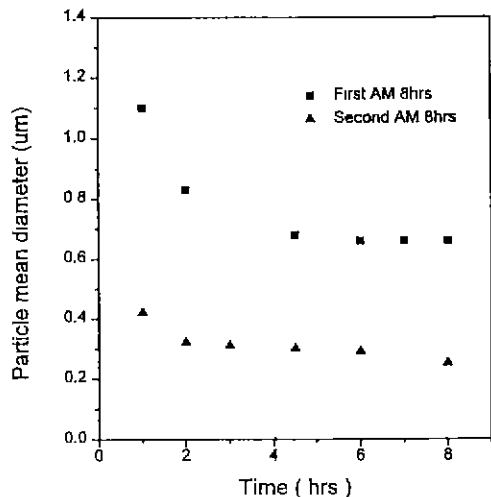


Fig. 4. Average particle size variations as a function of 1st and 2nd attrition milling time. The powder for 2nd attrition milling was milled by attritor for 8 hrs.

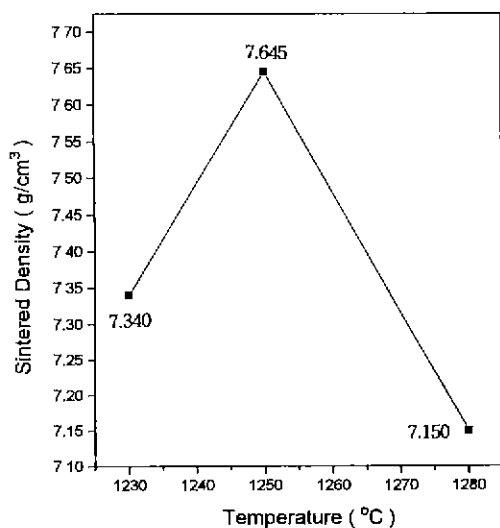


Fig. 5. Sintering densities as a function of sintering temperature.

µm였다. Fig. 4에 1차 및 2차 attrition milling 중의 입도 변화를 나타내었다. 1차 attrition milling의 경우 시간이 경과함에 따라 평균 입도는 감소되었으며, 4시간 30분 분쇄한 경우 입도가 0.680 µm로 되었다. 이후 평균입도의 변화는 크게 나타나지 않았다. 8시간이 경과 되었을 때 평균 입도는 0.664 µm이었다. 따라서 sub-µm 이하의 마분말의 입도를 갖기 위해서는 4시간의 attrition mil-

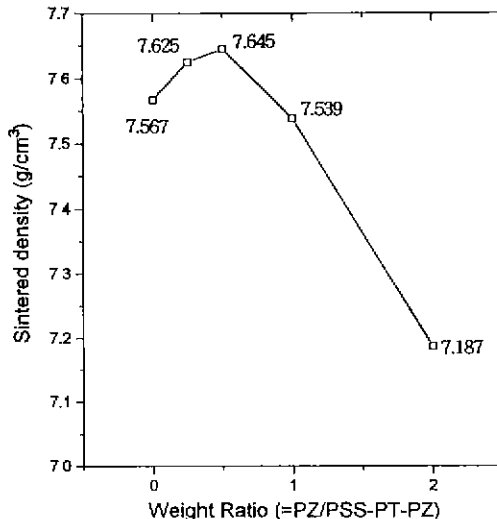


Fig. 6. Sintering densities of 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ + 0.4 wt% sintered at 1250°C as a function of R.

ling으로 충분하다는 것을 알 수 있었다.

일반적으로 PbO 휘발이 많은 PZT계 세라믹의 소결에 있어서 소결 온도뿐만 아니라 분위기 분말이 소결 특성에 미치는 영향은 매우 크다. 따라서 소결 온도와 분위기 분말이 소결 특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다⁶⁾.

Fig. 5에 1230°C, 1250°C 그리고 1280°C에서 PSS-PT-PZ계 소결체 무게에 대한 분위기 분말인 PZ(PbZrO₃)의 무게비(이하 R 또는 PZ/(PSS-PT-PZ))가 0.5인 상태에서 2시간 소결시킨 소결밀도를 나타내었다. 1250°C에서의 소결밀도가 1230°C의 경우보다 높게 나타났으며, 1280°C에서는 소결밀도가 감소되었다. 따라서 1250°C의 소결 온도가 적합한 소결온도임을 알 수 있다. Fig. 6에는 R이 0에서부터 2.0으로 증가됨에 따라 각각 소결된 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ+MnO₂(0.4 wt%)계 소결체의 밀도변화를 나타내었다. R이 0.5일 때 가장 높은 소결밀도를 나타내었다. 그러므로 PSS-PT-PZ계는 1250°C의 소결 온도에서 R이 0.5일 때가 소결 조건으로 적합한 것으로 판단되었다. 이때 소결체의 경도는 평균 395 Kg/mm²이었다.

Fig. 7에는 R이 0에서부터 2.0으로 증가됨에 따라 소결된 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ+MnO₂(0.4 wt%)계 소결체의 XRD 결과를 나타낸 것이다. 소결체 조성은 rhombohedral상을 가지며, (210)과 (211) peak로 부터 격자 상수는 4.1361 Å~4.1524 Å 범위의 값을 가짐을 알 수 있었다. 격자상수가 작을수록 소결밀도가 높게 나타나는 경향을 보였다.

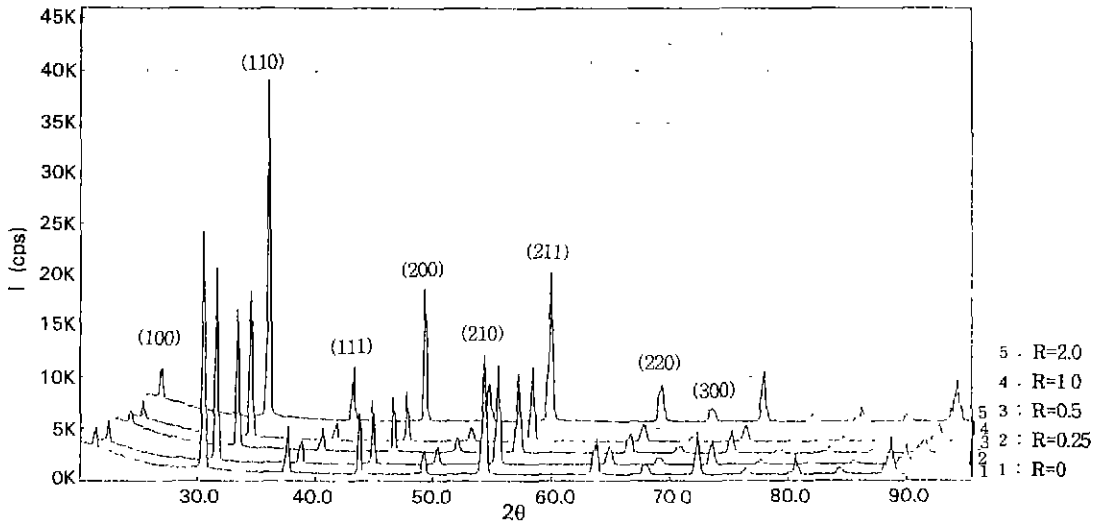


Fig. 7. XRD patterns of 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ+0.4 wt%MnO₂ sintered at 1250°C as a function of R.

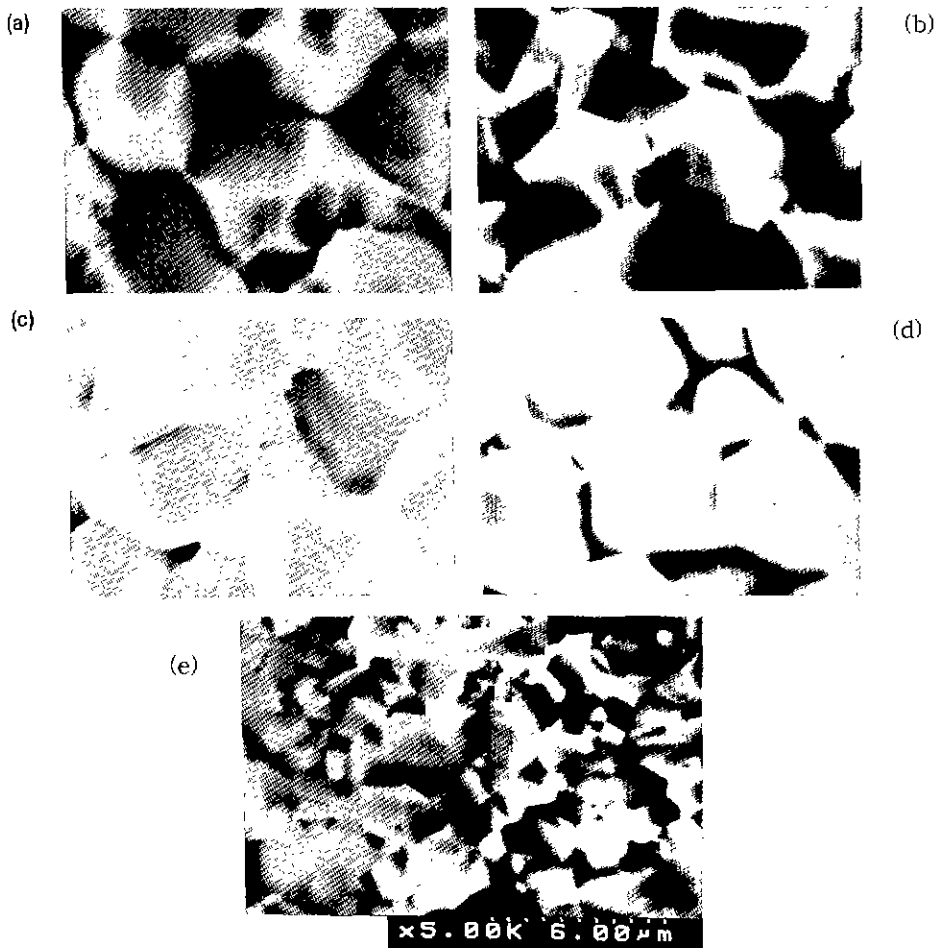


Fig. 8. Microstructures of 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ+0.4 wt%MnO₂ sintered at 1250°C as a function of R.

Table 2. Average Particle Size of Sintering Body Obtained from SEM Images.

as a function of sintering temperature at R=0.5	1230°C	3.90 μm
	1250°C	3.65 μm
as a function of R at 1250°C of sintering temperature for 2 hrs	0.0	3.70 μm
	0.25	3.66 μm
	0.5	3.65 μm
	1.0	3.63 μm
	2.0	3.2 μm

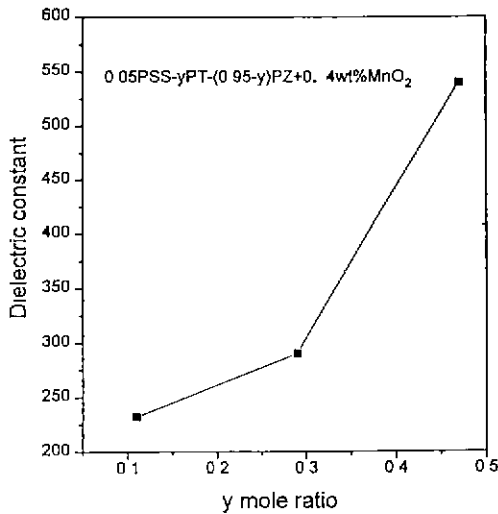


Fig. 9. Dielectric constants (ϵ_r) of 0.05PSS-yPT-(0.95-y)PZ as a function of y mole ratio at 1 KHz and 25°C.

Table 2에는 각 소결체의 입경을 나타내었는데, 1230°C의 소결체의 경우 평균 입경이 3.90 μm이었으며, 1250°C의 경우 3.65 μm이었다. Fig. 8에는 R이 0에서부터 2.0으로 증가됨에 따라 각각 소결된 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ+MnO₂(0.4 wt%)계 소결체의 조직 사진을 나타내었다. R=0.5일 때가 밀도가 가장 높게 나타났으며, R=2.0일 때가 내부 기공이 보이면서 밀도가 가장 낮게 보였다. 또한 입경은 R이 증가할수록 입경은 감소해서 R=2.0일 때 가장 작음을 알 수 있었다.

Fig. 9는 0.05PSS-yPT-zPZ+MnO₂(0.4 wt%)에서 y값의 변화에 따른 1 KHz에서의 상온 유전 상수값을 나타낸 것이다. y가 0.11인 경우가 가장 낮은 유전율을 나타내었으며, 0.29와 0.47로 증가됨에 따라 유전 상수가 증가됨을 알 수 있었다. 이 결과로부터 낮은 유전 손실값과 낮은 유전상수를 갖는 재료가 초전형 적외선

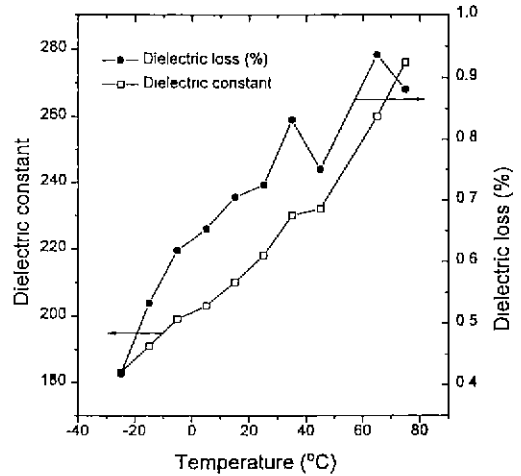


Fig. 10. Dielectric constants (ϵ_r) and Dielectric loss of 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ+0.4 wt%MnO₂ sintered at 1250°C as a function of temperature at 1 KHz.

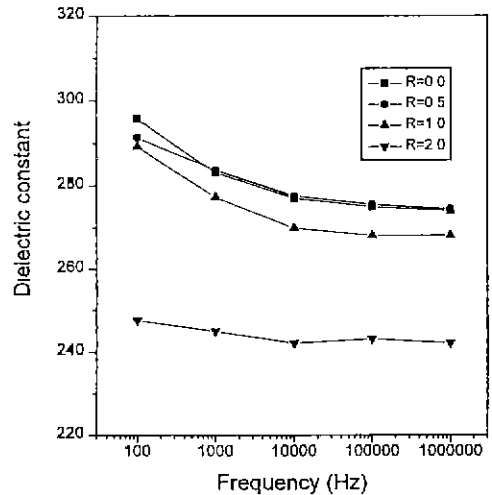


Fig. 11. Dielectric constants (ϵ_r) of 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ+MnO₂ (0.4 wt%) sintered at 1250°C as a function of R and frequency.

센서로 적합하기 때문에 y가 0.11인 조성의 재료를 본 연구에서의 최적 조성으로 채택하였다⁶⁾. 유전상수는 온도가 증가됨에 따라 증가되며 -25°C에서 80°C 범위에서 175에서 300 사이의 값을 나타내었다. 유전손실값은 전 온도 범위에서 1% 미만이었으며 전체적으로 온도 증가에 따라 증가되었다. 아울러 이후의 물성 측정용 시편의 제조 조건은 1250°C에서 R이 0.5인 분위기 하에서 2시간 소결된 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ+MnO₂(0.4 wt%)계 소결

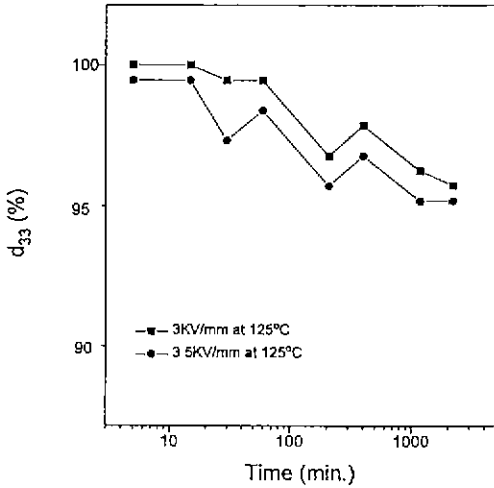


Fig. 12. Variations of d_{33} in chamber of 125°C of 0.05 PSS-0.11PT-0.84PZ+MnO₂ (0.4 wt%) sintered at 1250°C as a function of time.

체를 poling하는 것으로 고정하였다.

Fig. 10에 -25°C에서 80°C 범위에서의 유전상수(dielectric constant : ϵ')변화와 유전손실(dielectric loss : $\tan \delta$) 값의 변화를 나타내었다. 유전상수는 온도가 증가됨에 따라 증가되며 175에서 300 사이의 값을 나타내었다. 유전손실값은 전 온도 범위에서 1% 미만이었으며 전체적으로 온도 증가에 따라 증가되었다.

Fig. 11은 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ+MnO₂(0.4 wt%)계 소결체 무게에 대한 분위기 분발인 PZ(PbZrO₃) 무게의 비를 0에서 부터 2.0으로 각각 증가시켜 2시간 소결된 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ+MnO₂(0.4 wt%)계 소결체의 25°C에서의 주파수 변화에 따른 유전상수 변화를 나타낸 것이다. R값이 증가될수록 유전상수가 감소되었다.

300°C까지 온도를 증가시켜 유전상수를 측정 한 결과 curie 온도는 237°C의 값을 나타내었다. Fig. 12는 poling된 시편을 125°C에서 유지시키면서 시간에 따른 압전 전하 계수(piezoelectric charge constant : d_{33})를 나타낸 것이다. 시간이 증가됨에 따라 d_{33} 는 감소되는 것이 확인되었으나 본 실험에서 행한 76시간이 경과된 후에도 처음 측정했던 값의 95% 이상의 poling 상태가 유지되었다. 적외선 센서로 사용시 poling된 초전체는 125°C 범위 이내에서는 안정적으로 사용될 수 있을 것으로 생각된다.

각 소결체 시편을 200 μ m로 박판가공하여 Fig. 13과 같은 소자 구성을 갖고 이를 Si filter 창을 갖는 metal cap에 의해 sealing하는 TO-5 package에 적용시켰으며,

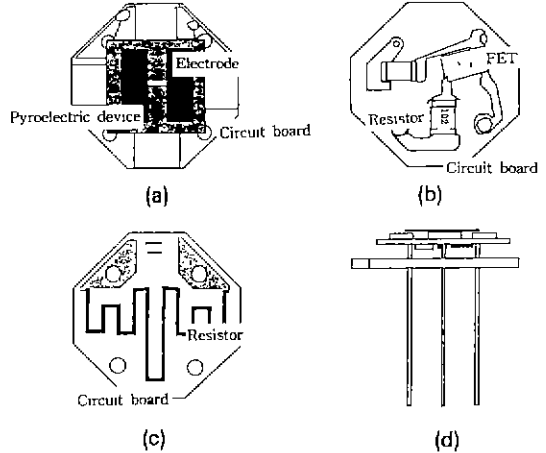


Fig. 13. Package for measurement of pyroelectric property.

- (a) dual electrode on PSS-PT-PZ ceramic
- (b) resistor and FET on circuit board
- (c) line resistor on circuit board
- (d) side view of package

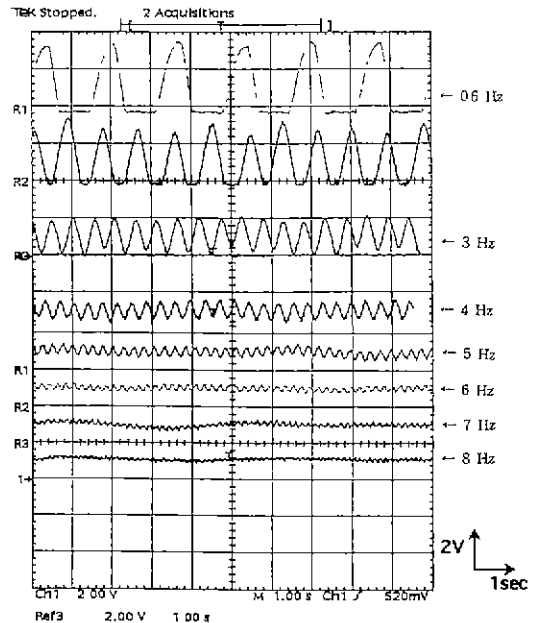


Fig. 14. Out-put voltage of 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ+0.4 wt%MnO₂ as a function of chopping frequency.

이때 전극 면적은 1×2 mm의 크기의 dual type으로 구성하였다. Fig. (a)은 metal cap을 제거한 후 회로 기판 상에 전극이 도포된 초전체 소자를 위에서 본 모습을 나타내었으며, Fig. (b)와 (c)는 내부회로를 구성하는 회로

기판 상의 저항과 FET를 나타낸 것이다. Fig. (d)는 이와 같은 구성으로 패키징된 측면 모습을 나타낸 것이다. 이와 같은 구성은 Fig. 2와 같은 초전형 적외선 센서의 내부등가회로를 형성하게 된다. Housing된 초전체는 IR 측정 system을 통해 초전 특성이 측정되었다. Chopping 주파수(f) 0.6 Hz에서의 전압감도(voltage responsivity)를 측정한 결과 0.05PSS-0.11PT-0.84PZ+0.4 wt%MnO₂계의 경우 최대출력전압이 3V로 가장 높았다. 선진 부품과의 비교를 위해 선진 제품을 측정한 결과 nicera는 1.9V, hamamatu는 2V, 그리고 murata는 3V를 나타내었다. 따라서 본 연구에서 제조된 초전체는 선진 수준의 적외선 센서로서 사용 가능할 것으로 생각된다. chopping 주파수를 증가시키에 따른 출력전압의 주파수 의존성을 측정한 결과 Fig. 14에 나타낸 것과 같이 주파수가 증가할수록 출력전압은 감소되었으며 최대 동작 주파수는 8 Hz 미만임을 알 수 있었다. 따라서 8Hz 이하의 주파수를 갖으면서 적외선을 발하는 물체에 대해서 사용될 수 있으리라고 생각된다.

적외선 센서로의 사용 도중에 실제 발생될 수 있는 가장 큰 문제로는 다양한 원인에 의한 노이즈를 들 수 있는데 이를 평가하고 그 원인을 찾아 해결하는 문제는 안정한 초전체 재료로써 반드시 연구해야 할 분야라고 생각된다.

4. 결 론

Pb(Zr,Ti)O₃ 세라믹에 일정비율의 Pb(Sb_{1/2}Sn_{1/2})O₃를 고용시키고 MnO₂(0.4 wt%)를 파입 첨가시킨 구성을 소결온도 및 PbZrO₃ 분말을 이용한 소결분위기 제어를 통해 초전형 적외선 센서용 초전체료를 개발하여 미세 구조 분석 및 전기적 특성 평가를 하였으며, 가공 및

패키징하여 적외선 센서 시작품을 제조하여 초전 특성을 평가하였다. 그 결과는 다음과 같다.

0.05PSS+yPT+zPZ+0.4 wt%MnO₂ 구성을 $y=0.11$, $z=0.84$, 소결 온도 1250°C 그리고 $R=0.5$ 의 분위기에서 2시간 소성하였을 때 소결 밀도가 7.6452(g/cm³)로 동일 조건하에서 y 의 몰비가 0.29인 계의 7.569(g/cm³)에 비해 높았다. 또한 동일 조건하에서 $R=0.5$ 보다 작거나 큰 경우는 소결밀도가 낮았다. $y=0.11$, $z=0.84$ 의 구성에서 poling후의 유전상수는 230으로 가장 낮았으며, y 몰비가 0.29에서 0.47로 증가될수록 유전 상수는 증가되었다. 소결체는 박편으로 가공하여 초전특성을 측정하였을 때, 최대 출력 전압은 3V이었다.

REFERENCES

1. K.K. Deb, "Pyroelectric Characteristics of (Pb_{0.9}Sm_{0.1})TiO₃ Ceramics," *Ferroelectrics*, **82**, 45-53 (1988).
2. S.E. Stokowski, J.D. Venables, N.E. Byer and T.C. Ensign, "Ion-beam Milled, High Detectivity Pyroelectric Detectors," *Infrared Phys.*, **16**, 331-334 (1976).
3. K. Iijima, R. Takayama, Y. Tomita and I. Ueda, "Epitaxial Growth and The Crystallographic, Dielectric and Pyroelectric Properties of Lanthanum-modified Lead Titanate Thin Film," *J. Appl Phys.*, **60**, 2914-2919 (1986).
4. E.C. Galgoci, D.C. Schreffler, B.P. Devlin and J. Runt, "Pyroelectricity 1-3PZT/Polymer Composites," *Ferroelectrics*, **75**(8), 109-114 (1986).
5. Kumar et al., *J. Am. Cera. Soc.*, **75**(8), 2155-64 (1992).
6. E.H. Putley, "The Pyroelectric Detector," *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 5, R.K. Willardsson and A.C. Beer, EDS. New York: Academic Press, 1970, pp. 259-285.