

상이한 기판조건에 따른 PZT 적외선 감지소자의 성능 변화

고종수[†] · 광병만^{*} · Weiguo Liu^{**} · Weiguang Zhu^{**}
(2001년 2월 27일 접수, 2002년 1월 10일 심사완료)

Substrate Effects on the Response of PZT Infrared Detectors

Jong Soo Ko, Byung Man Kwak, Weiguo Liu, and Weiguang Zhu

Key Words: Infrared Detector(적외선 감지소자), PZT, Sol-Gel Method(졸겔법), Pyroelectricity(기열전기성), Silicon Micromachining(실리콘 미세 가공)

Abstract

Pyroelectric $\text{Pb}(\text{Zr}_{0.3}\text{Ti}_{0.7})\text{O}_3$ (PZT30/70) thin film IR detectors has been fabricated and characterised. The PZT30/70 thin film was deposited onto Pt/Ti/Si₃N₄/SiO₂/Si substrate by the sol-gel process. Four different substrate conditions were studied for their effects on the pyroelectric responses of the IR detectors. The substrate conditions were the combinations of the Si etching and the Pt/Ti patterning. In the Si etched substrate, the Si₃N₄/SiO₂ composite layer was used as silicon etch-stop, and was used as the membrane to support the PZT pyroelectric film element as well. The measured pyroelectric current and voltage responses of detectors fabricated on the micro-machined thin Si₃N₄/SiO₂ membrane were two orders higher than those of the detectors on the bulk-silicon. For detectors on the membrane substrate, the Pt/Ti patterned detectors showed a 2-times higher pyroelectric response than that of not-patterned detectors. On the other hand, the pyroelectric response of the detectors on the not-etched Si substrate was almost the same, regardless of the Pt/Ti patterning. It was also found that the rise time strongly depended on the substrate thickness: the thicker the substrate was, the longer the rise-time.

1. 서론

군사적 응용이 주목적으로 개발되기 시작한 적외선 소자는 오늘날에 와서 의료, 영상, 산업 및 일반 가정용에 이르기까지 광범위하게 응용되고 있다. 적외선 소자는 온도 변화에 따라 재료 자체의 전기적 특성이 변하는 가열 전기성(pyroelectricity)을 지닌 재료가 사용된다. 이러한 가열 전기 재료로 과거에는 주로 단결정과 같은

비교적 두꺼운 재료가 많이 연구되었으나, 최근 들어 수 마이크로 이하의 박막 가열 전기 재료에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 박막은 후막에 비해 열질량(thermal mass)이 작기 때문에 감지부로 입사되는 적외선 에너지를 큰 열손실 없이 전기적 에너지로 바꾸어 줄 수 있을 뿐만 아니라, 2차원 배열 또한 보다 용이함으로 어레이 제작시 소자의 집적도를 높일 수 있다.

90년대 들어서 적외선 소자 제작 기술에 적용되기 시작한 실리콘 미세 가공 기술(silicon micromachining)은 소자의 성능을 극적으로 발전시킬 수 있는 중요한 기술로 평가받고 있다.^(1~4) 실리콘 미세 가공 기술로 적외선 소자 어레이의 집적회로를 동일한 웨이퍼 위에 제작할 수 있을 뿐만 아니라, 다양한 식각 기술로 기판의 두께

[†] 책임저자, 회원, 한국전자통신연구원 원천기술연구소

E-mail : mems@etri.re.kr

TEL : (042)860-5742 FAX : (042)860-3683

^{*} 회원, 한국과학기술원 기계공학과

^{**} NTU, Electrical and Electronic Eng., Singapore

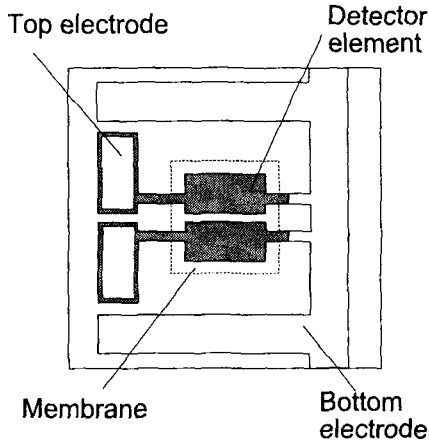


Fig. 1 A top view of the designed IR detector

또한 손쉽게 조절할 수 있다. 기판의 두께가 얇을수록 적외선 감지부에서 기판으로 전달되는 열전도에 의한 열 손실이 줄어들게 되어, 적외선 소자의 성능이 향상된다. 이러한 열 손실을 최소화하기 위한 노력으로 표면 미세 가공 기법으로 제작한 일체형 적외선 소자가 개발된 바 있다.^(5,6)

본 논문은 4가지 종류의 서로 다른 기판 위에 제작된 적외선 소자의 성능을 측정함으로써, 적외선 소자에 미치는 기판의 영향을 실험적으로 규명한다. 적외선 감지부의 박막 재료로 PZT를 사용하였으며, 기판은 Pt/Ti/Si₃N₄/SiO₂/Si 순서로 구성되어 있다. 제작될 적외선 소자의 정면도는 Fig. 1에서 보는 바와 같으며, 4가지 서로 다른 기판 조건을 Fig. 2에 도시하였다.

2. 실험 및 측정

2.1 PZT 적외선 감지소자 제작

Fig. 2(A)에서와 같은 멤브레인 위의 패턴된 Pt 기판을 가진 적외선 소자의 제작을 위하여 4장의 마스크가 소요되었으며, 전체 제작공정은 Fig. 3에서 보는 바와 같다.

첫 번째 공정으로, Fig. 3(A)에서와 같이 450 μm 두께의 양면 가공된 n형의 (100) 실리콘 웨이퍼의 양쪽 면에 SiO₂(5000 Å)와 Si₃N₄(2000 Å)을 증착한 후, 이 웨이퍼의 뒷면에 Ti(500 Å)과 Pt(1000 Å)을 증착한다.

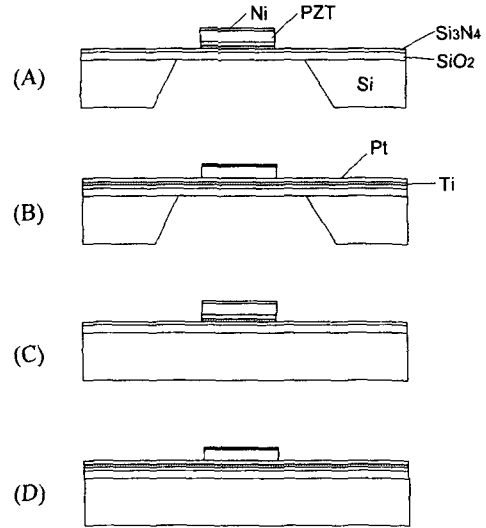


Fig. 2 IR detectors according to 4 different substrate conditions:

- (A) Membrane-substrate-patterned-Pt;
- (B) Membrane-substrate-no-patterned-Pt;
- (C) Silicon-substrate-patterned-Pt;
- (D) Silicon-substrate-no-patterned-Pt

두 번째 공정인 Fig. 3(B)에서는, 바닥 전극을 형성하기 위하여 Pt 및 Ti를 부분 식각한다. Pt 식각을 위하여 80 °C의 왕수(aqua regia)를 사용하였으며, Ti 식각 용액으로는 10:1 HF를 사용하였다.⁽⁷⁾

세 번째로는, Fig. 3(C)에서와 같이 실리콘 식각창을 만들기 위하여 아랫면의 Si₃N₄와 SiO₂를 부분식각한다.

네 번째 공정인 Fig. 3(D)에서는, 적외선 감지부가 될 PZT30/70 박막을 졸겔법으로 제작한다. Pb(Zr_{0.3}Ti_{0.7})O₃ 화학식을 가지는 PZT30/70 용액 제작을 위하여, 먼저 titanium isopropoxide(Alfa, 97 %)를 acetylacetone(Merk-Schuchardt, 99 %)과 섞어 상온에서 24시간 동안 덩으로써 용액을 안정화시킨다(용액 1). 다음으로, lead acetate trihydrate (Chemicon, 99.5 %)와 zirconium acetylacetonate (Fluka, 98 %) 분말을 acetylacetone 용액에 완전 용해시킨 후, 이 용액을 용액 1과 혼합한다(용액 2).

세가지 금속 물질이 완전 용해된 용액 2를 100 °C

진공 오븐에 넣고 솔벤트인 acetylacetone을 완전 증발시켜 PZT 분말가루를 만든다. 이렇게 제작된 PZT 분말가루를 다시금 2-methoxy- ethanol(J. T. Baker, 99.9 %)에 용해하여 졸 상태인 코팅 용액을 만든다. 박막 제작 공정은 Fig. 4에서 보는 바와 같으며, 12회의 스핀 코팅 및 건조 공정을 거쳐 제작된 PZT30/70 박막의 두께는 6000 Å이었다.

다섯 번째 공정에서는, Fig. 3(E)와 같이 1000 Å의 Ni와 5000 Å의 Au 층을 증착한 다음, Ni 및 PZT 층을 부분 식각한다.

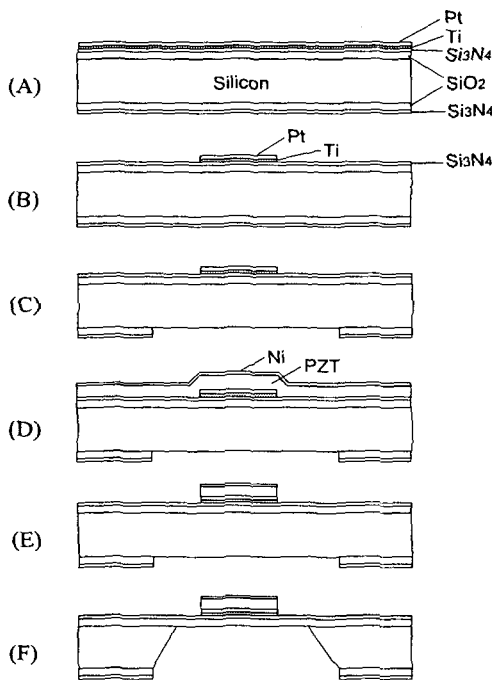


Fig. 3 Fabrication process of a membrane-substrate-patterned-Pt detector in Fig. 1(A): (A) Pt/Ti/Si₃N₄/SiO₂ layers formation; (B) Pt/Ti bottom electrode patterning; (C) Backside etch-window patterning; (D) Ni/PZT deposition; (E) Ni/PZT patterning; and (F) Backside bulk-silicon etching

마지막 공정으로, Si₃N₄/SiO₂ 멤브레인 제작을 위하여 뒷면의 실리콘을 식각한다. 실리콘 식각을 위하여 30 wt% KOH 용액을 사용하였으며, 이 용액은 85±2 °C의 온도 조건에서 (100)방향으로 1.8 μm/min의 식각율을 보였다. 제작 완료된 적외선 소자의 윗면 및 아랫면 사진은 Fig. 5에서 보는 바와 같다. 제작된 Si₃N₄/SiO₂ 멤브레인과 적외선 감지부의 크기는 각각 0.7×0.7 mm² 및 0.2×0.5 mm²이다.

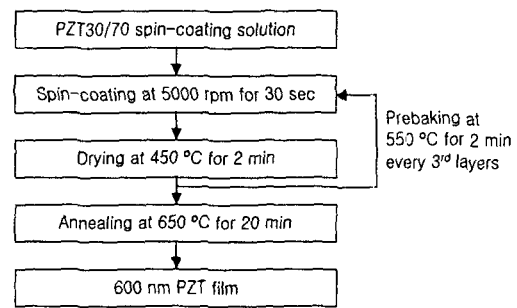


Fig. 4 A flow diagram for PZT thin film preparation

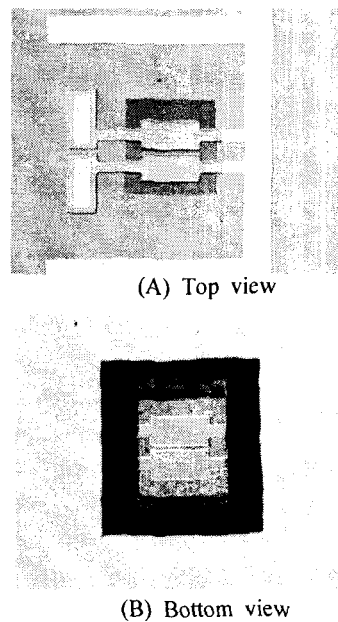


Fig. 5 Top and bottom views of a pair of fabricated twin-structured IR detectors

Fig. 2(B), (C), (D)와 같은 기판 조건을 가진 적외선 소자의 제작 공정 또한, 위에서 언급한 공정과 크게 다르지 않다. 다만, 기판 형태에 따라 Pt/Ti층 또는 실리콘 식각 공정이 첨삭되었다. 4가지 다른 기판 조건 위에 제작되는 PZT 박막의 물리·광학적 특성 차이를 없애기 위한 방안으로, 4종류의 적외선 소자를 같은 웨이퍼 위에 제작하여 공정오차를 최소화하였다.

2.2 측정 방법

박막의 미세 결정구조를 확인하기 위하여 TEM 촬영을 수행하였다. 박막의 단면 시편을 준비하기 위하여 Gatan 691 PIPS(processing ion polishing system)를 이용하였으며, 박막의 마이크로 구조 촬영 및 해석을 위하여 EDS(energy dispersive spectrum)를 갖춘 200KeV의 JEOL-2010 electron microscope와 Gatan 766 PEELS(parallel electron energy loss spectrum) 시스템을 사용하였다.

제작된 적외선 소자의 풀링을 위하여 바닥 전극에 양의 단자를, 상부 전극에 음의 단자를 연결한 상태로 상온에서 167 kV/cm의 전계를 10초 동안 인가하였다. PZT 박막의 유전 특성을 측정하기 위하여 HP4284A LCR미터를 사용하였으며, 가열전기 계수를 측정하기 위하여 정밀 승온 스테이지와 온도 제어기 그리고 HP4155B 반도체 물성 분석기를 사용하였다.

소자의 동특성을 확인하기 위하여 발광체로 632 nm 파장의 He-Ne 레이저를 사용하였다. 구체적인 측정구성은 Fig. 6에서 보는 바와 같다. 렌즈를 거쳐 직경이 확대된 레이저빔은 초퍼를 통과하면서 사각 펄스 형태로 파형이 변하게 되며, 이 사각 펄스형의 빔이 제작된 적외선 소자의 감지부에 입사된다. 적외선 소자의 측정위치에서 확인한 레이저빔의 강도는 9.2 mW/mm²이었다. 소자에서 발생한 미소한 전기 신호는 전압 또는 전류 증폭기를 거쳐 록-인 증폭기와 신호 분석기에 저장된다. 이 시스템의 측정 가능 주파수는 초퍼의 최저 회전 속도와 증폭기의 밴드폭 제한에 의해 1 Hz에서부터 100 Hz까지로 제한되었다.

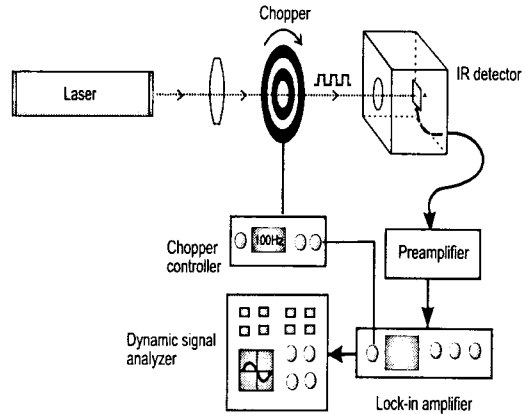


Fig. 6 Measurement set-up for IR device characterisation

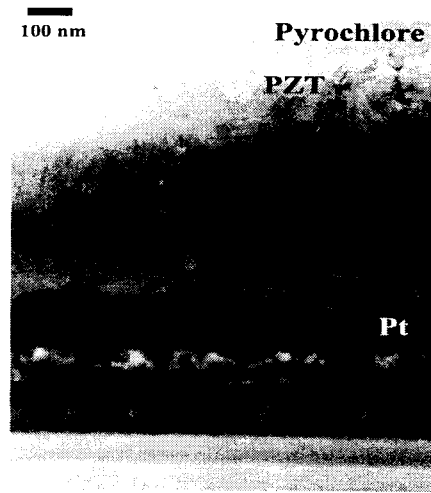


Fig. 7 Cross section TEM image of PZT30/70 thin film prepared at 600 °C for 30 min

Table 1 Pyroelectric coefficient, permittivity, and dielectric loss of poled PZT films

p (μC/cm ² K)	ε (1 kHz)	tan δ (1 kHz)
0.025	570	0.011

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 7은 제작된 6000 Å 두께의 PZT30/70 박막의 단면 TEM 사진을 나타내는데, 이 사진으로부터 Pt 층에서부터 시작된 PZT 결정입자가 주상구조(columnal structure)의 에피층으로 성장했음을 알 수 있다. 이 주상구조의 최상층부에 5 nm 이하의 미세한 결정입자를 가진 미세 결정립층이 발견되었는데, SAD(selected area diffraction) 패턴 해석으로부터 이 미세 결정립층이 파이로클로(pyrochlore)상임을 알 수 있었다.

제작된 PZT 박막의 가열전기 계수, 유전 상수 및 유전 손실값은 Table 1에서 보는 바와 같다. Fig. 8은 온도 증가에 따른 가열전기 계수의 변화를 나타낸다. 한편, PZT 박막 위에 증착된 100 Å의 Ni 층은 632 nm의 파장에서 70%의 흡수율을 보였다.⁽⁸⁾

네 가지 다른 기판조건을 가진 적외선 소자에서 측정된, 초퍼의 회전 주파수에 대한 전류 및 전압 응답도를 Fig. 9와 10에 나타내었다. 그리고 7 Hz에서 측정된 각 소자의 전류 및 전압 응답도와 10%-to-90% 응답 시간(rise time)을 Table 2에 나타내었다. 멤브레인 위의 Pt/Ti를 부분 식각한 소자와 실리콘 위의 Pt/Ti 부분 식각한 소자의 시간에 따른 가열 전류 측정 결과를 Fig. 11에 나타내었다.

서로 다른 기판 조건을 가진 적외선 소자에서 측정된, 기판 조건별 성능 차이를 요약하면 다음과 같다. 첫째, 멤브레인 위에 제작된 소자는 실리콘 위에 제작된 소자에 비하여 200배 높은 응답도를 보였다. 둘째, 멤브레인 위의 Pt/Ti 층을 부분식각한 소자는 Pt/Ti 층을 식각하지 않은 소자에 비해 약 두 배 높은 응답도를 보였다. 셋째, 실리콘 위의 Pt/Ti 층을 부분 식각한 소자는 Pt/Ti 층을 식각하지 않은 소자에 비해 다소 낮은 응답도를 보였다. 넷째, 멤브레인 위에 제작된 소자는 실리콘 위에 제작된 소자에 비해 30배 빠른 응답속도를 보였다.

PZT 박막 제조 과정에 있어서 Pb 결핍은 PZT 박막 제조과정에서 일반적으로 나타나는 현상이다. 결정화 과정 중 박막 속에 Pb가 충분하지 않으면, 결정화에 장애를 받게 되어 PZT 결정체가 박막의 최상층부까지 성장하지 못하게 된다.

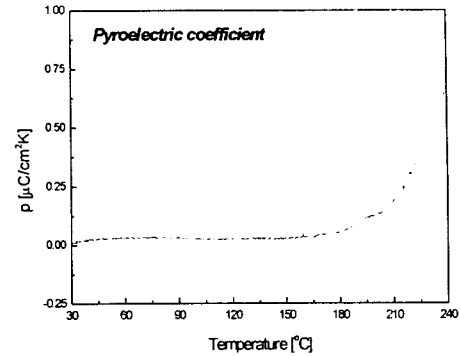
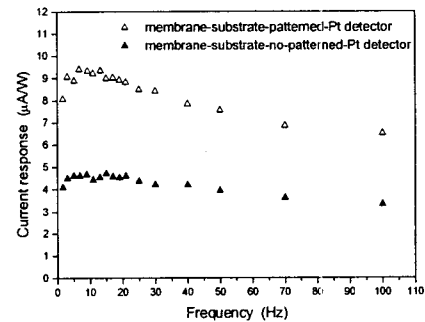
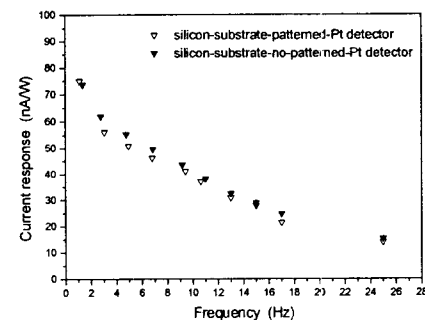


Fig. 8 Pyroelectric coefficient as a function of temperature



(a) Detectors on membrane



(b) Detectors on silicon

Fig. 9 Current response as a function of chopping frequency

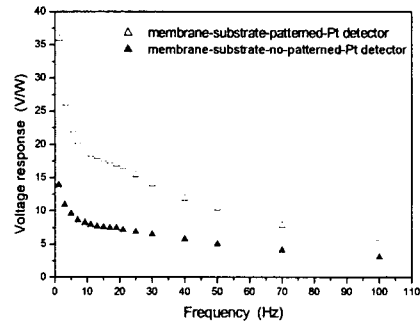
이러한 피로클로상의 Pb 결핍층은 PZT 박막의 가열전기 및 압전효과에 기여를 하지 못하므로, 박막의 성능을 전체적으로 저하시킨다. Pb 결핍을 막기 위하여, 코팅 용액 제조시 Pb를 과량으로 첨가하는 것이 한가지 방안이 될 수 있다.

실리콘 위에 제작된 적외선 감지소자는 멤브레인 위에 제작된 소자에 비해 200배 이상 낮은 전류 및 전압응답도를 보였는데, 이러한 응답도의 차이는 PZT 박막으로부터 실리콘 기판으로 전달되는 수직방향의 열전도에 의한 열손실에 기인한 것이다. 이러한 결과로부터, 실리콘 위에 제작된 소자의 주요 열전달 메카니즘이 PZT 박막으로부터 실리콘 기판으로 전달되는 수직방향의 열전도를 알 수 있다.

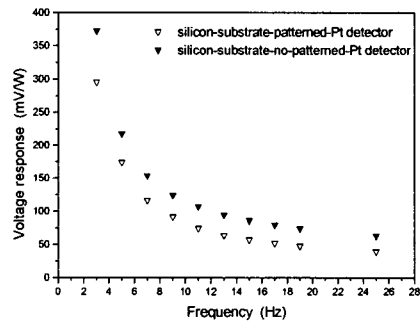
멤브레인 위의 Pt/Ti 층을 부분식각한 소자는 그렇지 않은 소자에 비해 약 두 배 높은 응답도를 보였는데, 이는 Si₃N₄/SiO₂ 층에 비해 상대적으로 열전도도가 높은 Pt/Ti 금속층에 의한 수평방향으로의 전도에 의한 열손실이 컸음을 의미한다. 이에 반해, 실리콘 위에 제작된 소자의 응답도는 Pt/Ti 층의 식각 여부에 큰 영향을 받지 않는 것으로 나타났다. 이같은 결과로부터, 실리콘 기판의 경우 Pt/Ti 층을 통한 수평방향으로의 열전도가 수직방향으로의 열전도에 비해 아주 미미함을 알 수 있다.

Fig. 9(a)와 10(a)의 멤브레인 위에 제작한 소자의 측정결과에서는 Pt/Ti를 부분식각한 소자의 응답도가 높게 나온 반면, Fig. 9(b)와 10(b)의 실리콘 위에 제작한 소자는 오히려 Pt/Ti를 식각하지 않은 소자의 응답도가 다소 높게 나왔다. 이는 Si₃N₄/SiO₂ 멤브레인으로 입사되는 레이저빔은 멤브레인 자체의 투명성 때문에 대부분이 투과되는 반면, Si₃N₄/SiO₂/Si 기판으로 입사되는 레이저빔은 대부분 실리콘 기판으로 흡수되기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 12의 파장에 따른 반사도 측정결과에서 확인할 수 있듯이, 632 nm 파장에 대한 Pt/Ti 층과 Si₃N₄/SiO₂/Si 층의 반사도는 각각 0.74와 0.18이었다. 이는 Si₃N₄/SiO₂/Si 층이 Pt/Ti 층에 비해 4배 이상의 흡수율을 가짐을 의미한다. Si₃N₄/SiO₂/Si 층을 통해 상대적으로 많이 흡수된 레이저빔은 실리콘 기판표면의 온도를 높게 된다. 이는 곧, PZT 박막과 실리콘 표면과의 온도차 감소를 가져오게 되고, 결과적으로 이러

한 온도차 감소에 의해 가열전류와 가열전압이 떨어진다.



(a) Detectors on membrane

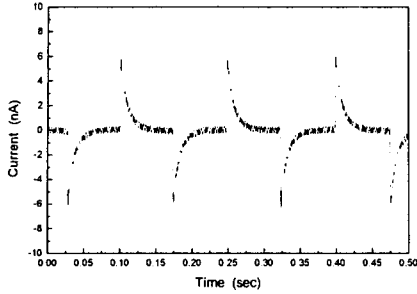


(b) Detectors on silicon

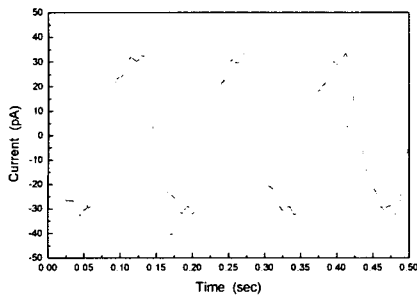
Fig. 10 Voltage response as a function of chopping frequency

Table 2 Performances of 4 different detectors at 7 Hz

Substrate conditions	Current response (A/W)	Voltage response (V/W)	10 % to 90 % rise time (ms)
Membrane-substrate-patterned-Pt	9.39×10^{-6}	20.40	1.13
Membrane-substrate-no-patterned-Pt	4.62×10^{-6}	8.67	1.41
Silicon-substrate-patterned-Pt	46.13×10^{-9}	0.12	33.52
Silicon-substrate-no-patterned-Pt	49.40×10^{-9}	0.15	34.22



(a) Membrane-substrate-patterned-Pt detector



(b) Silicon-substrate-patterned-Pt detector

Fig. 11 Current response as a function of time

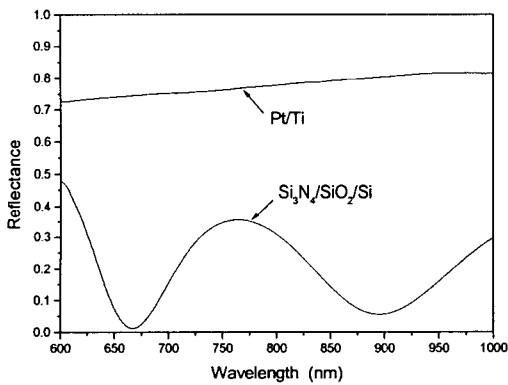


Fig. 12 Reflectances of Pt/Ti and $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2/\text{Si}$ layers as a function of wavelength

멤브레인 위에 제작된 소자는 실리콘 위에 제작된 소자들에 비해 훨씬 빠른 응답속도를 보였다. 이는 레이저빔이 입사되었을 때, 멤브레인 위에 제작된 PZT 감지부가 실리콘 위에 제작된

PZT 감지부에 비해 훨씬 빨리 열적 평형상태에 도달하기 때문인 것으로 생각된다. 기관의 두께가 얇을수록 응답속도는 빨라진다. 빠른 응답속도는 소자의 작동 가능한 주파수대를 넓혀주므로, 빠른 응답속도를 가진 소자는 높은 주파수에서도 좋은 성능특성을 가진다.

4. 결론

가열전기성을 지닌 6000 Å 두께의 PZT30/70 적외선 소자를 4가지 다른 조건의 기관 위에 제작하였다. PZT30/70 박막 제작을 위하여 졸겔 법을 이용하였으며, 7000 Å 두께의 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 멤브레인을 제작하기 위하여 실리콘 미세가공기술을 이용하였다. PZT 감지부에서 Pt/Ti 금속층으로 흘러나가는 수평방향 열전도와, 감지부에서 실리콘으로 흘러나가는 수직방향 열전도에 의해 발생하는 가열전류 및 가열전압 감소를 정량적으로 측정하였다.

멤브레인 위에 제작된 적외선 감지소자는 실리콘 위에 제작된 소자들에 비해 20)배 높은 전류 및 전압응답도를 보였다. 그리고 멤브레인 위에 제작된 소자의 경우에는 Pt/Ti 층을 부분식각한 소자는 Pt/Ti 층을 식각하지 않은 소자에 비해 약 두 배 높은 응답도를 보였다. 한편 멤브레인 위에 제작된 소자는 실리콘 위에 제작된 소자에 비해 30배 빠른 응답속도를 보였다.

참고문헌

- (1) Lee, D.H., Lee, J. S., Cho, S. M., Nam, H. J., Lee, J. H., Choi, J. R., Kim, K.Y., Kim, S.T. and Okuyama, M., 1995, "Microstructures and Electrical Properties of (Pb, La)TiO₃ Thin Films Grown on the Pt electrodes with a Percolating Network Structure," *Jpn. J. Appl. Phys.*, Vol. 34, Part 1, No. 5A, pp. 2453~2458.
- (2) Kohli, M., Wuethrich, C., Brooks, K., Willing, B., Forster, M., Muralt, P., Setter, N. and Ryser, P., 1997, "Pyroelectric Thin-film Sensor Array," *Sensors and Actuators*, A60, pp. 147~153.
- (3) Butler, D. P., Butler, Z. C., Jahanzeb, A., Gray, J. E. and Travers, C. M., 1998, "Micromachined YBaCuO Capacitor Structures as Uncooled

- Pyroelectric Infrared Detectors," *J. Appl. Phys.*, Vol. 84, No. 3, pp. 1680~1687.
- (4) Sweetser, K., 1997, "Infrared Imaging with Ferroelectrics," *Integrated Ferroelectrics*, Vol. 17, pp. 349~358.
- (5) Wood, R. A., Han, C. J. and Kruse, P. W., 1992, "Integrated Uncooled Infrared Detector Imaging Arrays," *Proc. of the 1992 Solid-State Sensor and Actuator Workshop*, Hilton Head Island, SC, pp. 132~135.
- (6) Muller, M., Budde, W., Gottfried-Gottfried R., Hubel, A., Jahne, R. and Kuck, H., 1995, "A Thermoelectric Infrared Radiation Sensor with Monolithically Integrated Amplifier Stage and Temperature Sensor," *Proc. TRANSDUCERS '95*, Stockholm, Sweden, pp. 640~643.
- (7) Liu, W. G., Ko, J. S. and Zhu, W., 2000, "Device Patterning of PZT/Pt/Ti Thin Films on SiO₂/Si₃N₄ Membrane by a Chemical Wet Etching Approach," *J. Mat. Sci. Lett.*, Vol. 19, pp. 2263~2265.
- (8) Liu, W. G., Ko, J. S. and Zhu, W., 2000, "Influences of Thin Ni Layer on the Electrical and Absorption Properties of PZT Thin Film Pyroelectric IR Sensors," *J. Infrared Physics & Technology*, Vol. 41, pp. 169~173.