

논문 2003-12-1-02

초전형 적외선 센서용 PbTiO₃/P(VDF/TrFE) 박막의 제조 및 특성

권성열*

Fabrication and characteristics PbTiO₃/P(VDF/TrFE) thin films for pyroelectric infrared sensor

Sung Yeol Kwon*

요 약

초전형 적외선 센서의 감지물질로 사용하기 위해 PbTiO₃/P(VDF/TrFE) 복합재료 박막을 스펀코팅방법을 사용하여 제작하였다. 시료는 65 wt% VDF와 35 wt% TrFE의 함량 P(VDF/TrFE) 분말을 사용하였으며 세라믹-고분자 복합재료를 제조하기 위하여 사용된 세라믹은 PbTiO₃ 분말을 사용하였다. 제조된 복합재료의 P(VDF/TrFE)와 PbTiO₃의 결합성을 확인 하기 위해 제조된 박막의 표면은 SEM 을 통해 관찰하였고 복합재료의 커패시턴스와 비유전율, 유전손실은 임피던스 분석기 (HP4192A) 로 측정하였으며, 복합재료의 초전계수는 반도체 파라미터 분석기(HP 4145B)로 조사하였다.

Abstract

PbTiO₃/P(VDF/TrFE) thin film for pyroelectric infrared sensor's sensing materials have been fabricated by spin coating technique. 65 wt% VDF and 35 wt% TrFE were for P(VDF/TrFE) powder. PbTiO₃ powder was used for a ceramic - polymer composites materials. Surface of composite thin film by ceramic fraction factor was observed by SEM. The PbTiO₃/P(VDF/TrFE) thin film capacitancy, dielectric constant and dielectric loss measured by impedance analyzer(HP4192A) and pyroelectric coefficient was measured by semiconductor parameter analyzer(HP4145B).

Key Words : infrared sensor, pyroelectric, PbTiO₃/P(VDF/TrFE), thin film

1. 서 론

초전형은 초전물질의 자발분극 온도의존성을 나타내는 현상이다. 초전물질이 일정시간 일정 온도에서 유지될 때 전기적으로 중성 상태가 되며 외부에서 입사되는 적외선에 의하여 온도가 증가하면 초전물질의 전기적인 분극도가 변하여 초전물질의 전기적 중성의 평형이 깨어지고 초전물질에 부착된 상부전극과 하부전극을 통하여 전기적인 신호가 측정된다.^[1]

현재 초전형 소자들은 triglycine sulfate (이하 TGS라 약칭), LiTaO₃ 그리고 SBN (strontium barium niobate)과 같은 단결정 혹은 PZT나 PLT와 같은 분극된 페로브스카이트 강유전체 세라믹과 같은 재료를 이용한다.^[2-8] 이러한 단결정과 세라믹 물질들의 단점은 대면적의 소자를 만들기 어렵고 그 제조 공정이 복잡하며 쉽게 파손되는 결점이 있다. 또한 제조 후에도 작은 충격이나 진동에 파손되는 경우가 많다. 따라서 이러한 결점들을 보완하기 위하여 최근에는 초전형 재료들로 Polyvinylidene fluoride (이하 PVDF라 약칭), 공중합체인 Polyvinylidene fluoride trifluoro-ethyne (이하 P(VDF/TrFE) 라 약칭), 공중합체와 세라믹 복합재료에 관심이 집중되고있다.^[2,9-14] 본 연구에서는 PbTiO₃/P(VDF/TrFE) 복합

* 부경대학교 전기제어계측공학부 (Division of Electrical Control & Instrumentation Eng., Pukyong National University)
<접수일자 : 2002년 11월 12일>

재료 박막을 제조하고 적외선 센서의 센서물질로 사용하기 위하여 복합재료 박막의 특성을 조사하였다.

II. 실험 및 측정

1. $PbTiO_3/P(VDF/TrFE)$ 복합재료 박막 제조

시료는 65 wt% VDF와 35 wt% TrFE의 함량의 $P(VDF/TrFE)$ 분말을 사용하였다. 이러한 비율의 $P(VDF/TrFE)$ 분말은 결정성, 잔존분극도, 그리고 낮은 유전상수를 나타내는 장점이 있다.^[11] 세라믹-고분자 복합재료를 제조하기 위하여 사용된 세라믹은 $PbTiO_3$ 분말을 사용하였다. 그림 1은 여기서 사용된 $PbTiO_3$ 분말을 제조한 과정을 나타내고 있다. $P(VDF/TrFE)$ 를 용해 시키기 위해 사용한 용매는 2-butanone (methylethylketone) 용액을 사용하였다. 10 ml의 2-butanone 용액에 1.0 g의 $P(VDF/TrFE)$ 분말을 넣어서 밀봉된 용기 안에서 80 °C의 온도로 1 시간동안 용해시켜 10 wt% 농도의 $P(VDF/TrFE)$ 용액이 되도록 하였다. $P(VDF/TrFE)$ 분말을 완전히 용해시킨 뒤 용액을 천천히 실내 온도로 냉각시켰다. 그런다음 $PbTiO_3$ 분말을 $P(VDF/TrFE)$ 용액에 첨가하였다. 복합재료에 사용된 $PbTiO_3$ 의 질량은 박막중의 $PbTiO_3$ 체적비가 0.13이 되도록 조정하였다. 1시간 동안 초음파 세척기에 넣고 $P(VDF/TrFE)$ 용액안의 $PbTiO_3$ 분말이 덩어리지지 않도록 하였다. 초음파 세척기 처리 후 완전히 침전된 $PbTiO_3$ 분말과 혼합된 $PbTiO_3/P(VDF/TrFE)$ 용액을 따로 분리하였다. 완전히 침전된 $PbTiO_3$ 분말은 폐기하였다. 그런 다음 혼합된 $PbTiO_3/P(VDF/TrFE)$ 용액을 스펀코팅 하였다.

스핀코팅을 세 단계로 나누어 스펀코팅을 하였는데 첫번째 단계는 느린 스펀 속도(n_1)와 짧은 스펀 시간(t_1)으로 용액이 기판 위에 골고루 퍼질 수 있도록 하였다. 두 번째 단계에서는 원하는 막의 두께를 얻기 위해 더 빠른 스펀 속도(n_2)와 긴 스펀시간(t_2)을 적용하였다. 그런 다음 두번째 단계의 스펀속도와 스펀시간으로 한번 더 스펀코팅을 하였다. 제조된 막의 두께는 α -step 200 (Tencor Co.) 을 사용하여 측정되었다. 제조된 $PbTiO_3/P(VDF/TrFE)$ 복합

재료 막의 두께는 $P(VDF/TrFE)$ 박막과 유사한 두께인 2.8 μm 를 나타내었으며 스펀속도와 스펀시간의 증가함에 따라 선형적으로 감소하다가 일정한 두께를 가지게 되었다. 그러나 본 실험에서는 향후 저잡음 박막 초전형 적외선 센서를 제작하는 목적을 실현하기 위하여 2.8 μm 이상의 $PbTiO_3/P(VDF/TrFE)$ 복합재료 막은 제조 하지 않았다.^[12]

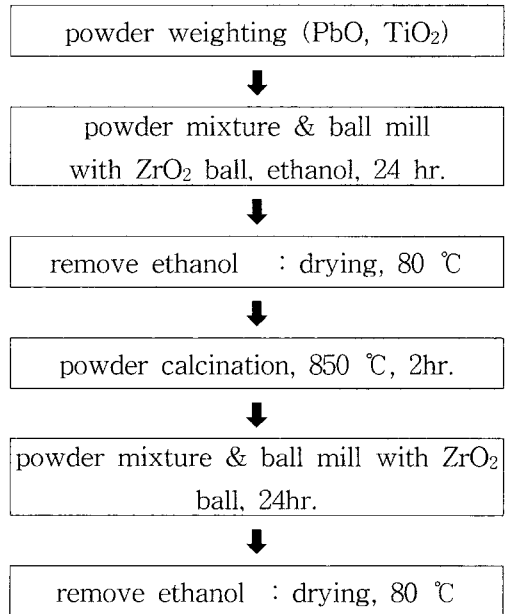


그림 1. $PbTiO_3$ 분말 제조 흐름도.

Fig. 1. Flow chart for a manufacture $PbTiO_3$ powder.

제조된 $PbTiO_3/P(VDF/TrFE)$ 복합재료 막은 두 단계의 열처리 과정을 거쳤다. 첫 번째 단계에서는 스펀코팅된 막 내부의 남아있는 2-butanone 용액의 증발과 건조를 위해서 24 시간 동안 상온에서 건조하고, 두 번째 단계에서는 제조된 $PbTiO_3/P(VDF/TrFE)$ 복합재료 막의 결합 제거 및 결정성 증가, 스트레스 해소를 위해 120 °C의 온도에서 2시간 동안 열처리를 한 후 상온으로 서서히 냉각시켰다. $PbTiO_3/P(VDF/TrFE)$ 복합재료 막은 초전성 물질이나 더욱 향상된 초전성을 나타내기 위해서는 각각의 분극공정이 필요하였다. $PbTiO_3/P(VDF/TrFE)$ 복합재료 막의 분극공정으로는 DC 전압을 이용한 열분극 공정을 행하였다. 먼저 그림 3에 나타난 것처럼 $PbTiO_3/P(VDF/TrFE)$ 복합재료 막 내부의 $PbTiO_3$ 세라믹을 분극하

기 위하여 샘플은 $\text{P}(\text{VDF}/\text{TrFE})$ 의 큐리온도 이상인 120°C 의 온도로 가열되고 그 상태에서 DC 전압이 가해졌다.

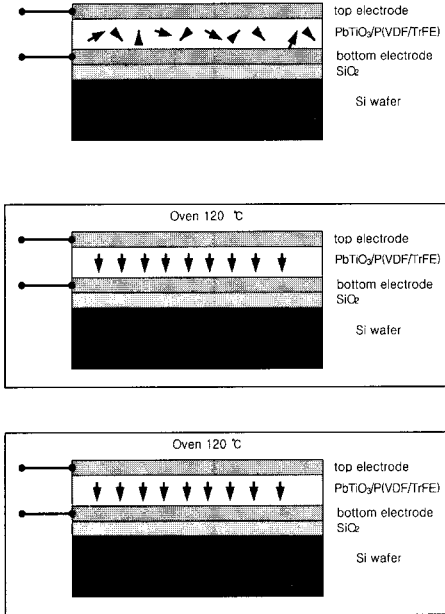


그림 2. PbTiO_3 의 분극 조건.

Fig. 2. Poling conditions for PbTiO_3 .

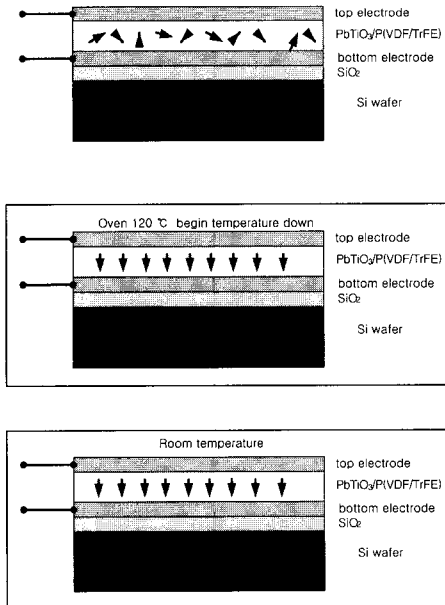


그림 3. $\text{PbTiO}_3/\text{P}(\text{VDF}/\text{TrFE})$ 의 분극조건.

Fig. 3. Poling conditions for $\text{PbTiO}_3/\text{P}(\text{VDF}/\text{TrFE})$.

분극 중에 발생할 수 있는 막의 브레이크다운 현상을 감소시키면서 최대 전계를 막에 가해

주기 위해 막에 10 MV/m 부터 40 MV/m 까지 전압을 단계적으로 10 MV/m 씩 증가시키면서 분극을 행하였다. 각각의 분극 시간은 8분이었으며 각 단계 사이에 분극에 의한 스트레스 제거를 위해 각 단계마다 4분씩 상하전극을 서로 단락시켰다. 이 방법을 통하면 전기적인 브레이크다운은 저전압 에서부터 만들어진 분극에 의해 감소하고 열적인 브레이크다운은 제한된 전류와 전도성의 감소로 인해 줄어들게 된다. 분극과 상하전극을 서로 단락 시키는 공정을 끝낸 후 그림 4에 나타난 바와 같이 $\text{PbTiO}_3/\text{P}(\text{VDF}/\text{TrFE})$ 복합재료 막내의 $\text{P}(\text{VDF}/\text{TrFE})$ 를 분극시키기 위해 DC 전압이 가해진 상태에서 천천히 실내온도로 냉각 시켰다. 그런 다음 이러한 분극공정으로 막내에 잔존하는 열전류를 제거하기 위해 $\text{PbTiO}_3/\text{P}(\text{VDF}/\text{TrFE})$ 복합재료 막을 60°C 에서 17시간 동안 상하전극을 서로 단락 시켰다.

2. $\text{PbTiO}_3/\text{P}(\text{VDF}/\text{TrFE})$ 복합재료 박막의 특성 측정

PbTiO_3 분말의 입자크기는 최종적으로 제작된 $\text{PbTiO}_3/\text{P}(\text{VDF}/\text{TrFE})$ 복합재료 박막의 SEM 사진으로 다시 확인하였다. 초전형 적외선 센서로서 $\text{PbTiO}_3/\text{P}(\text{VDF}/\text{TrFE})$ 복합재료 박막을 사용하려면, 낮은 비유전율을 나타내는 것이 사용되어야 하기 때문에 0-3 결합형태 $\text{PbTiO}_3/\text{P}(\text{VDF}/\text{TrFE})$ 복합재료 박막에 대한 주파수의 변화에 따른 비유전율과 유전손실 특성을 측정하였다. 또한 복합재료 박막의 PbTiO_3 만을 분극 하였을 때와 $\text{PbTiO}_3/\text{P}(\text{VDF}/\text{TrFE})$ 를 동시에 같은 쌍극자 방향으로 분극한 박막의 비유전율을 측정하였다. 이러한 측정을 통하여 초전형 적외선 센서용으로 사용하기 적절한 분극처리가 복합재료 박막에 행하여 졌는지 확인하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 4와 5는 $\text{PbTiO}_3/\text{P}(\text{VDF}/\text{TrFE})$ 복합재료 박막의 PbTiO_3 의 열처리 전후의 SEM 사진을 나타내고 있다. SEM 사진에서 보여 지듯이 $\text{P}(\text{VDF}/\text{TrFE})$ 막 내로 PbTiO_3 분말이 균일하게 결합 분포하고 있음을 알 수 있다. SEM 사진에서 관찰되듯이 $\text{PbTiO}_3/\text{P}(\text{VDF}$

/TrFE) 복합재료 박막의 PbTiO₃ 와 공중합체 P(VDF/TrFE)의 결합형태는 PbTiO₃ 분말이 막 두께 방향으로 연속상으로 존재하지 않고 PbTiO₃ 분말이 P(VDF/TrFE) 막의 전체 면에 걸쳐 균일하게 존재하는 것을 알 수 있었다. 이것을 통하여 PbTiO₃/P(VDF/TrFE) 복합재료 박막의 결합형태는 1-3이 아닌 0-3 결합 형태임을 확인 할 수 있었다.^[13]

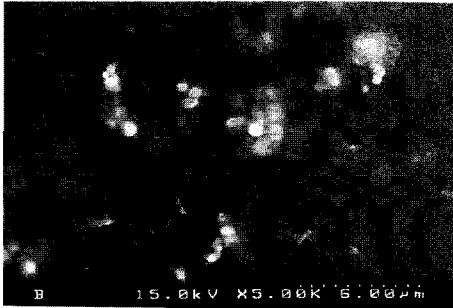


그림 4. 열처리전 /PbTiO₃P(VDF/TrFE) 복합재료 박막의 SEM 사진. ($\Psi = 0.13$)

Fig. 4. SEM micrograph for PbTiO₃/P(VDF/TrFE) composite thin film before annealing. ($\Psi = 0.13$)

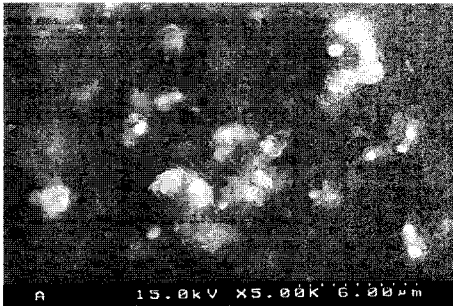


그림 5. 열처리후 PbTiO₃/P(VDF/TrFE) 복합재료 박막의 SEM 사진. ($\Psi = 0.13$)

Fig. 5. SEM micrograph for PbTiO₃/P(VDF/TrFE) composite thin film after annealing. ($\Psi = 0.13$)

그림 6에서 보여 지듯이 PbTiO₃/P(VDF/TrFE) 복합재료내의 PbTiO₃ 분말만을 분극 하였을 때의 비유전율이 복합재료내의 PbTiO₃ 와 P(VDF/TrFE)를 동시에 분극 하였을 때의 비유전율 보다 높게 나타남을 알 수 있다. 이것은 PbTiO₃/P(VDF/TrFE) 복합재료의 P(VDF/TrFE) 큐리온도 이상에서 PbTiO₃ 분말을 분극하여 P(VDF/TrFE)는 PbTiO₃ 만을 분극

하는 공정시 영향을 받지 않았음을 나타내고 있다. 또한 PbTiO₃ 와 P(VDF/TrFE) 두 개의 상은 서로의 압전계수가 상반되므로^[9], PbTiO₃와 P(VDF/TrFE) 두 개의 상을 동시에 같은 쌍극자 방향으로 분극 하였다. 이런 분극 공정 후 비유전율은 PbTiO₃만의 높은 비유전율을 나타내지 않고 낮아지므로 0-3 결합형태로 제조된 PbTiO₃/P(VDF/TrFE) 복합재료 박막의 초전형 적외선 센서로서의 성능지수는 더욱 향상된다고 할 수 있다. 복합재료의 PbTiO₃ 만을 분극 하였을 때의 비유전율과 유전손실은 각각 1Khz에서 15.87과 0.88 이었으며 PbTiO₃ 와 P(VDF/TrFE)를 같은 방향으로 둘 다 분극 하였을 때의 비유전율과 유전손실은 각각 1khz에서 13.48과 0.60으로 나타났다.

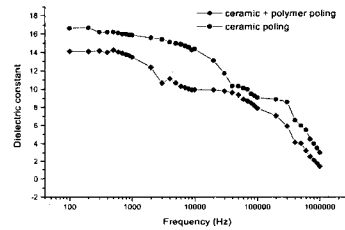


그림 6. PbTiO₃/P(VDF/TrFE) 복합재료 박막의 주파수에 따른 유전 상수.($\Psi = 0.13$)

Fig. 6. Dielectric constant of PbTiO₃/P(VDF/TrFE) composite thin film as function of frequency. ($\Psi = 0.13$)

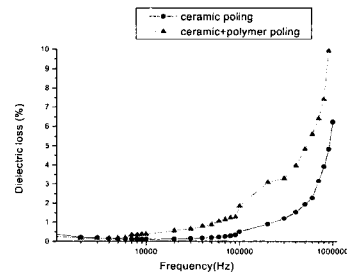


그림 7. PbTiO₃/P(VDF/TrFE) 복합재료 박막의 주파수에 따른 유전 손실. ($\Psi = 0.13$)

Fig. 7. Dielectric loss of PbTiO₃/P(VDF/TrFE) composite thin film as function of frequency. ($\Psi = 0.13$)

또한 50 °C에서 PbTiO₃/P(VDF/TrFE) 복합재료 박막의 초전계수는 3.101 nC · cm⁻² K⁻¹ 였으며 이것은 통상적인 P(VDF/TrFE)

의 초전계수인 $2.798 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ 보다 높은 초전계수를 나타냈었다. 이러한 낮은 비유전율과 높은 초전계수를 가지는 PbTiO₃/P(VDF/TrFE) 복합재료를 감지물질로 사용한 초전형 적외선 센서는 기존의 다른 물질을 감지물질로 사용한 센서보다 더 낮은 잡음등가전력과 높은 검출능을 나타내리라 생각된다.

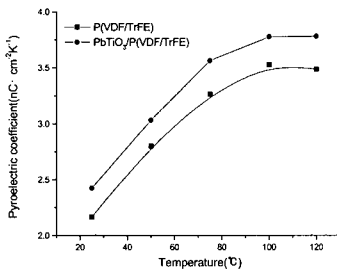


그림 8. P(VDF/TrFE) 막과 PbTiO₃/P(VDF/TrFE) 복합재료 박막의 온도에 따른 초전계수.

Fig. 8. Pyroelectric coefficient of the P(VDF/TrFE) film and PbTiO₃/P(VDF/TrFE) composites thin film ($\Psi = 0.13$) as a function of temperature.

IV. 참고 문헌

- [1] S. B. Lang, *Source book of pyroelectricity*, Gordon & Breach, London, 1974.
- [2] R. W. Whatmore, "Pyroelectric devices and materials,," *Rep. Prog. Phys.*, Vol. 49, pp. 1335~1386, 1986.
- [3] S. G. Porter, "A brief guide to pyroelectric detectors", *Ferroelectrics*, Vol. 33, pp. 193~206, 1981.
- [4] E. L. Dereniak and G. D. Borman, *Infrared detectors and systems*, A Wiley interscience publication, 1996.
- [5] C. Lucat, F. menil, and R. Von Der Muhll, "Thick-film densification for pyroelectric sensors," *Meas. Sci. Technol.*, Vol. 8, pp. 38-41, 1997.
- [6] C. C. Chang, C. S. Tang, "An integrated pyroelectric infrared sensor with a PZT thin film," *Sensors and Actuators A*, 65, pp. 171-174, 1998.
- [7] W. Ruppel, "Pyroelectric sensor arrays on silicon," *Sensors and Actuators A*, 31, pp. 225-228, 1992.
- [8] Andrzej Lozinski, Fan Wang, Antti Uusimaki and Seppo Leppavuori, "PLZT Thick films for pyroelectric sensors," *Meas. Sci. Technol.*, Vol 8, pp. 33~37, 1997.
- [9] H. Kawai, "The piezoelectricity of polyvinylidene fluoride," *Japan. J. Appl. Phys.*, Vol. 8, pp. 975-976, 1969.
- [10] R. J. Phelan Jr., R. J. Mahler, and A. R. Cook, "High D* pyroelectric polyvinylidene fluoride detectors," *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 19, pp. 337-338, 1971.
- [11] D. Setiadi, P. P. L. Regtien, and P. M Sarro, "A 3×1 integrated pyroelectric sensor based on VDF/TrFE copolymers," *Sensors and Actuators A*, 52, pp.103~109, 1996.
- [12] 권성렬, 김기완 "P(VDF/TrFE) 필름을 이용한 초전형 적외선 센서의 제작 및 특성," *센서학회지*, Vol. 3, no. 3, pp. 226~231, 1999.
- [13] R. E. Newnham, D. P. Skinner, and L. E. Cross, "Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites," *Mater. Res. Bull.*, Vol. 13, pp. 525-536, 1978.
- [14] Xu Y, *Ferroelectric materials and their application*, Elsevier science publishers B. V., Amsterdam, 1991.

著 者 紹 介

권 성 열

1968년 8월 10일 생

2000년 8월 25일부터 2002년 2월까지 경북대
학교 전자전기컴퓨터학부 조교수

2002년 3월부터 현재 부경대학교 전기제어계측
공학부 전임강사

주관심 분야 : 적외선 센서 및 센서용 복합재료