

고상 반응법에 의해 제조된 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 세라믹스에서 펄스 전기장에 의한 전자 방출

곽상희, 김태희*, 박경봉*, 김창수
*안동대학교 재료공학부, 한국에너지기술연구소

Pulse electric field-excited electron emission from $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ceramics prepared by conventional solid state reaction

Sang Hee Kwak, Tae Heui Kim*, Kyung Bong Park*, Chang Soo Kim
*Andong National Univ., Korea Institute of energy Research

Abstract - Pulse electric field induced electron emission from ferroelectrics has been studied with $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ceramics with varying Zr/Ti ratio from 35/65 to 65/35. Electron emission was proved to be concentrated on the electrode edge by emission profile test and emission capture photographs. The 65/35 composition showed largest emission charge in lowest field and lowest emission threshold field. The emission characteristics are closely dependent on their ferroelectric properties in hysteresis curve. Electron emission charge increases with the polarization charge and emission threshold voltage is dependent on coercive field regardless of their composition. But dielectric constant has little relation with emission property. Electron emission charge increases exponentially with pulse electric field irrespective of composition. On the assumption that the surface potential is linear with the pulse electric field, electron emission can be regarded as a field emission at the electrode edge using Fowler-Nordheim plot of $\ln(Q_e/E_{fe})$ to $1/E_{fe}$.

1. 서 론

최근 노트북, 캠코더 등의 휴대형 평판 디스플레이의 보급으로 액정 디스플레이(LCD), 플라즈마 디스플레이(PDP), 전계 발광(EL) 및 전계 전자 방출 디스플레이(FED) 등 각종 평판형 디스플레이 장치가 급속히 발전되고 있다. CRT는 아직까지 가장 많이 사용되는 디스플레이 장치이며, 휘도가 높고 시야각이 넓은 장점이 있으나, 부피가 크고 구동 전압이 높아 평판 및 휴대형 디스플레이로서의 사용은 어렵다. LCD는 이미 경쟁력이 있는 제품으로 많이 사용되고 있으나, 휘도 및 시야각 등의 성능이 낮아, 지속적인 연구가 요구되는 분야이며, 그밖에 PDP, EL, LED 및 FED 등의 평판형 디스플레이가 연구되고 있으며, PDP는 대형 디스플레이를 위주로 활발히 연구되고 있고, EL은 능동 발광 소자로서 구동 전압이 낮으나 각 픽셀의 신뢰도가 높아야 사용이 가능하고 고휘도 청색 계열의 발광에 대한 연구가 필요하다. 특히 FED는 해상도가 높으며, 기존 CRT방식의 전자총을 이용하는 기술과 유사하여 휘도가 기존의 CRT 수준으로 높고, 기존 형광체를 거의 변경 없이 사용할 수 있다는 등의 장점을 가지고 있다. 현재 FED의 전자 방출 tip은 반도체 공정을 이용한 미세 탐침형 전자총을 사용하고 있으나, 미세 탐침 제조를 위한 MEMS 공정이 요구되어 제조 공정이 복잡하고, 구동 전압이 높으며, 10^{-7} torr 수준의 고진공에서만 작동이 가능하다는 등의 문제점이 있어, 이를 극복하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 따라서 새로운 방식의 고

출력 전자 방출 소자에 대한 개발이 필요하다. 새로운 전자 방출 방식으로서 강유전체에 펄스 전계를 인가하여 전자를 방출하는 방법이 최근 개발되었다[1,2]. 강유전체를 이용한 전자총은 FED에 응용이 가능하며[3], 전계 전자 방출 방식에 비하여 구동 전압이 낮고, 펄스 전계에 의해 구동되므로 전자 방출 시간 제어가 미세하고, 방출 전자의 kinetic energy가 매우 높아 10^{-2} torr의 저진공에서도 동작이 가능하며, 무엇보다도 전자 방출량이 매우 높아[4,5], 저전압 고휘도 전자총으로서의 이용이 기대되어 디스플레이 분야 외에도, 고휘도 SEM, TEM 등의 전자 현미경, 진공 마이크로 스위치, fast microtriodes 등의 응용이 가능하며, 고해상도의 경계성이 높은 bright electron gun으로서의 응용이 기대된다. 따라서 본 연구에서는 일반적인 고상법을 이용하여 수십 μm 두께의 PZT를 제조하여 유전 특성과 전자 방출 특성과의 관계 및 전자 방출에 대하여 연구하였다.

2. 본 론

2.1 시편 준비

2.1.1 출발 물질

PZT 제조를 위하여 사용된 시약의 순도와 제조 회사

는 Table 1과 같다.

Table 1. The purity of raw material

Material	Purity(%)	Manufacturing Co.
PbO	99.9%	Aldrich Chem. Co.
ZrO ₂	99%	Aldrich Chem. Co.
TiO ₂	99%	Junsei Chem. Co.

2.1.2 실험 조성 및 제조 공정

출발 원료를 zirconia ball을 사용하여 Alcohol을 혼합 매체로 ball milling하여 혼합한 후, alumina 도가니를 사용하여 850°C에서 3시간 하소하여 로내에서 서냉시켰다. 하소 후 혼합 공정과 동일하게 ball milling 방법을 행하였다. 건조 후에 정수압 성형하여 원판형 시편을 준비하여 1250°C에서 3시간동안 소결하였다. 소결 시편은 시편 절단기를 이용하여 원판형으로 절단한 후 고온용 silver paste를 사용하여 하부 전극을 부착하였다. 하부 전극이 부착된 시편을 두께가 30 μm ~50 μm 가 되도록 최종 연마하였다. 제조된 시편의 상부에 $\phi = 0.5 \sim 1.1 mm$ 크기의 원형 pattern을 가진 마스크를 덮은 뒤 R.F. magnetron sputtering 장치를 이용하여 상부 전극으로 백금을 증착하였다. 전자 방출이 발생하는 위치를 관찰하기 위하여 4×4mm의 정사각형 형태의 상부 전극을 R.F. magnetron sputtering 장치를 이용하여 백금으로 증착시켰다.

2.2 측정 및 관찰

2.2.1 X선 회절 분석 및 유전 특성 분석

하소 및 소결 조건 변화에 따른 결정 구조의 변화, 제 2상의 유무를 확인하기 위하여 X선 회절기 (RINT2000, Rigaku Co., Japan)를 사용 하였으며, 시편의 유전 상수 및 유전 손실 값 등의 유전 특성은 Impedance Gain/phase Analyzer(HP4194A, Hewlett packard, USA)를 이용하여 1kHz~100kHz의 주파수 범위에서 정전 용량 및 유전 손실을 측정하였고 강유전체 테스트 시스템(RT66A, RADIANT, USA)에서 인가해 준 전압을 고전압 증폭기(MODEL 690D-6, RADIANT, USA)로 증폭하여 이력 곡선을 측정하였다.

2.2.2 전자 방출 분석

파형 발생기(HP33120A, Hewlett packard, USA)에서 발생한 파형 신호는 고전압 증폭기(MODEL 690D-6, RADIANT, USA)로 증폭하여 시편에 가하고, 입력파 및 Faraday cup에 도달한 전자는 직렬 연결된 저항으로 detect하여 오실로스코프(HP54645A, Hewlett packard, USA)로 전자 방출을 측정하였다. 전자 방출 실험은 1×10^{-3} torr Ar분위기의 진공도에서 측정하였다. Faraday cup과 상부 전극과의 거리는 10 mm이고, Faraday cup의 크기는 $\phi = 10$ mm였다. Faraday cup에 인가하는 가속 전압은 -200V에서 +300V로 변화시키면서 측정하였다. 또한 상부 전극의 크기를 $\phi = 0.5 \sim 1.1$ mm로 변화시켜 측정하였고, 모든 실험은 상온에서 측정하였다. 방출된 전하의 양(Q_e)은 시간에 따른 전압 signal을 적분함으로써 계산하였다.

3. 결 론

3.1 X선 회절 분석 및 유전성

Zr/Ti의 조성 변화에 따른 850°C에서 3시간 하소한 분말과 1250°C에서 3시간 소결한 시편의 XRD 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Zr/Ti의 조성비가 65/35로 변화 되어감에 따라 정방정상에서 능면체정상으로 전이하고 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 2은 Zr/Ti의 조성비 변화와 상부 전극 크기에 따른 유전 상수 및 유전 손실을 나타내었다. 1kHz에서 유전 손실은 35/65, 50/50, 65/35 세가지 모두 낮은 값을 나타내었으며, Zr/Ti의 조성비가 50/50일 때 유전 상수값이 1038로 가장 높음을 알 수 있었다. PZT는 조성에 의해 구조가 변화하는 상정계(Morphotropic Phase Boundary, MPB)가 있으며, 이 부근에서 최대의 유전 및 압전 특성을 나타내기 때문에, Zr/Ti의 조성비가 50/50인 조성에서 유전 상수의 값이 높게 나타났다고 생각된다.

3.2 전자 방출

3.2.1 전자의 Kinetic energy

Faraday cup에 인가하는 직류 전압을 변화시키며 일정 전계를 가했을 때의 방출된 전하량을 Fig. 3에 나타내었다. (+) 펄스 전계를 인가해 주었을 경우에는 가속 전압에 따른 방출 전하량이 일정치 못하고 산란됨을 알 수 있었으나, (-) 펄스 전계를 인가해 주었을 경우에는 가속 전압에 따라 안정하게 증가하였는데, (+) 펄스 전계를 인가해 주면 접지에서 상부 전극으로 전자가 무한히 공급이 되어 강유전체 표면에까지 전자들이 진출하게 되어, 이러한 전자들에 bias 전압을 인가해 줌으로써 전자가 방출되며, 방출된 전자들이 강유전체 표면에 플라즈마(plasma)를 형성하게 되어 bare 강유전체 표면의 전극 역할을 하게 된다. 접지에서의 전자 공급은 무한하므로 전자들의 방출이 불안하여 펄스 전계에 따라 재현성이 적고 값이 안정적이지 못한 것으로 설명할 수 있다. 반면, (-) 펄스 전계를 인가해 주었을 경우에는 (-) 값의 잔류 분극(P_r)에서 (+) 값의 자발 분극(P_s)으로

분극 반전에 의해 전자가 방출되는 것이므로 (+) 펄스 전계를 인가해 주었을 경우보다 훨씬 더 안정한 값을 나타낸다고 생각된다. Faraday cup에 (-) 전압을 걸어서 감속을 시켰을 때 전자 방출이 defect되지 않는 전압으로 전자의 kinetic energy를 측정할 수 있는데, 본 실험에서의 방출된 전자의 kinetic energy는 약 75eV였다.

3.2.2 전자 방출 profile

전자 방출 위치를 확인하기 위하여 4×4 mm 정사각형 형태의 상부 전극을 만들었다. Faraday cup의 크기는 $\phi = 0.44$ mm이고, Faraday cup과 상부 전극과의 거리는 2mm로 유지하여 Faraday cup의 위치를 변화시키며 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 강유전체의 하부 전극에 인가해 준 전계는 86kV/cm였고, 전자의 path를 변화시키지 않기 위하여 Faraday cup에 가속 전압은 인가하지 않았다. 상부 전극의 edge에서 방출된 전하량이 상부 전극 중심에서 방출된 전하량보다 더 높음을 알 수 있다. 따라서 전자 방출은 상부 전극의 edge부분에서 일어남을 알 수 있었다. 전자 방출 실험 후, 상부 전극의 형상을 광학 현미경을 이용하여 관찰한 결과, 상부 전극의 edge부분에 field가 집중하여 전극이 손상되어 있음을 알 수 있다. 이는 전자가 방출되면서 Ar을 이온화시키고, 이온화 된 Ar^+ 가 metal 상부 전극을 sputtering시키기 때문이라 생각된다.

3.2.3 조성 변화에 따른 영향

유전 특성과 전자 방출과의 종합적인 결과에 대해 Fig. 5에 나타내었다. 방출 전하량은 유전 상수에는 거의 의존하지 않고, 강유전체 재료의 잔류 분극(P_r)과 자발 분극(P_s)의 크기에 의존함을 알 수 있었고, 전자가 방출되는 threshold field는 강유전체 재료의 항전계(E_c)값에 의존함을 알 수 있었다. 잔류 분극(P_r), 자발 분극(P_s)의 값이 증가할수록 방출 전하량은 증가하였고, 항전계(E_c)의 값이 작아질수록 전자가 방출되는 threshold field는 낮았다. 따라서 전자 방출은 잔류 분극(P_r), 자발 분극(P_s) 크기와 항전계(E_c)값에 크게 좌우되어, 잔류 분극(P_r) 또는 자발 분극(P_s)의 값이 크고 항전계(E_c)의 값이 작을 때 전자 방출이 쉽게 일어날 수 있다는 것을 알 수 있다. 따라서 방출 전하량이 높은 재료로서는 유전 상수가 높은 물질보다는 항전계(E_c)값이 작고, 잔류 분극(P_r) 및 자발 분극(P_s)이 큰 sharp한 형태의 이력 곡선을 갖는 재료가 적합하다고 사료된다.

(참 고 문 헌)

- [1] H. Gundel, H. Riege, J. Handerek, and K. Zioutas, "Low-pressure hollow cathode switch triggered by a pulsed electron beam emitted from ferroelectrics" *Appl.Phys.Lett.*, Vol.54, pp.2071 (1989)
- [2] H. Gundel, "Electron emission by nanosecond switching in PLZT" *Integrated Ferroelectrics*, Vol.2, pp.207-220 (1992)
- [3] L. Schachter, J.D. Ivers, J.A. Nation, and G.S. Kerslick, "Analysis of a diode with a ferroelectric cathode" *J.Appl.Phys.*, Vol.73 pp.8097 (1993)
- [4] G. Rosenman and I. Rez, "Electron emission from ferroelectric materials" *J.Appl.Phys.*, Vol.73 pp.1904(1993)
- [5] G.A. Mesyats, "Physical of Electron Emission from Metal-dielectric Cathodes" *IEEE*, Vol.2 pp.272 (1995)

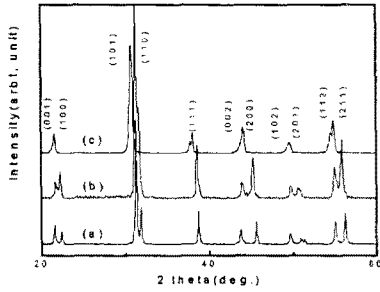


Fig. 1 XRD patterns of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ceramics sintered at 1250°C, 3hrs. (a) Zr/Ti=35/65, (b) Zr/Ti=50/50, (c) Zr/Ti=65/35

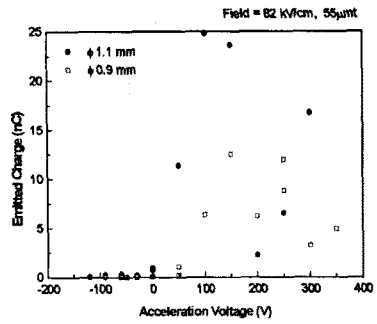


Fig. 3 The emitted charge of positive pulse electric field from $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ ceramics with acceleration voltage.

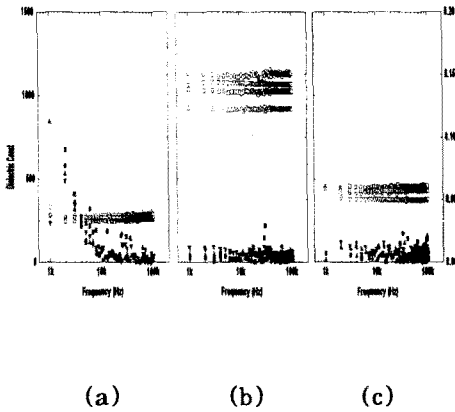


Fig. 2 Dielectric constant and $\tan \delta$ of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ceramics. (a) Zr/Ti=35/65, (b) Zr/Ti=50/50, (c) Zr/Ti=65/35

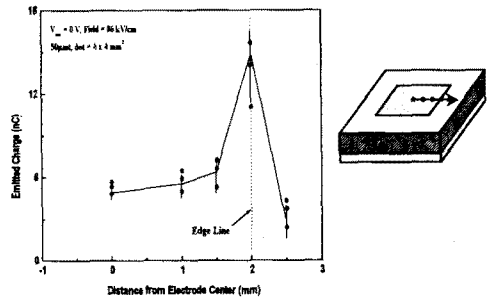


Fig. 4 The emitted charge profile from $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ ceramics.

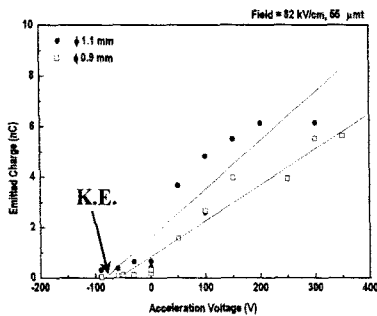


Fig. 3 The emitted charge of negative pulse electric field from $Pb(Zr_{0.5}Ti_{0.5})O_3$ ceramics with acceleration voltage.

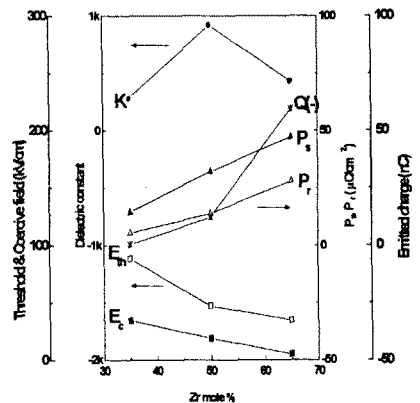


Fig. 5 Dielectric properties and electron emission from $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ ceramics with various composition.