

## Effect of the processing variables on the formation of $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ thin layers

Kyung Bong Park<sup>†</sup>, Seung Hyeop Kwon and Tae Hyei Kim

School of Advanced Materials Engineering, Andong National University, Andong 760-749, Korea

(Received January 8, 2009)

(Accepted January 22, 2009)

**Abstract** Effect of the processing variables on the formation of  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  (hereafter PSN) thin layers prepared on Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si substrates using the sol-gel and the spin coating method has been studied. After each deposition, the coated films were heated at 370°C for 5 min. Then they were finally sintered at temperature range of 600~700°C by RTA(rapid thermal annealing). The final multilayered films showed a (111) preferred orientation. On a while, the layer-by-layer crystallization of multilayered amorphous thin films without the intermediate heating exhibited a (100) preferred orientation. In case of heat treatment in the tube furnace with the heating rate of 4°C/min, (100) and (111) oriented thin layers were formed simultaneously. The microstructure of the deposited films were dense and crack-free with thickness of 300nm, irrespective of the processing variables.

**Key words** Ferroelectrics, thin films,  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ , Orientation, Perovskite

## $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 박막 형성에 미치는 공정변수의 영향

박경봉<sup>†</sup>, 권승협, 김태희

안동 대학교 공과대학 신소재공학부, 안동, 760-749

(2009년 1월 8일 접수)

(2009년 1월 22일 심사완료)

**요약** Sol-gel 법으로 제조한  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ (이하 PSN) sol을 이용하여 스핀 코팅법으로 Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판위에 제조한 박막의 제조 공정에 따른 영향을 연구하였다. Pt 기판위에 PSN sol을 증착, 건조한 후에 370°C에서 5분간 열처리를 행한 후 10°C/sec의 급속 가열로 600~700°C에서 최종 열처리한 경우에 박막은 (111)면으로 우선 배향하는 것으로 나타났다. 그러나 중간 열처리를 거치지 않고, 급속가열에 의한 최종 열처리만을 행한 경우에는 (100)면으로 우선 배향하는 것으로 나타났다. 한편, 중간 열처리 후 4°C/min의 승온속도로 관상로에서 최종 열처리를 행한 경우에는 (111)면과 (100)면이 동시에 나타나는 것으로 나타났다. 동일한 조건하에서 박막의 두께는 모두 300로 중간 열처리 공정이 어떠한 영향도 미치지 않는 것으로 나타났다.

### 1. 서론

강유전체 박막은 캐패시터, 초전(pyroelectric) 감지기, 센서, 비휘발성 메모리, 광학 변조 장치 등의 큰 응용범위를 갖고 있어 널리 연구되어 오고 있다. 이러한 박막 소자의 제조방법으로는 전자 빔 증착, 이온 빔 증착, RF-sputtering법, MBE(molecular beam epitaxial growth) 법 등의 물리적 증착법과 sol-gel법, MOD(Metalorganic deposition) 등의 화학적 방법들이 있다. 이중 sol-gel법

은 장치 의존성이 큰 물리적 증착법과는 달리 화학당량적 제어, 균일한 박막제조, 저온 소성 및 제조 원가 경감 등의 이유 때문에 활발히 연구되고 있다[1]. 특히 다 성분계로 인한 복잡한 조성의 변화를 제어하기 쉽다는 장점으로 널리 이용되고 있다.

$\text{Pb}(\text{B}_1\text{B}_2)\text{O}_3$  구조는 대부분 완화형 유전체(relaxor dielectrics)이며[2, 3], 이들 중  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ [4]은 높은 유전 특성을 나타내지만, 상대적으로 상형성 온도가 높은 단점을 갖고 있다. 박막의 결정화와 이에 따른 미세 구조 및 유전특성은 여러 변수에 의존하며, 특히 열적 공정변수(온도, 승온속도, 시간과 분위기)에 의해 크게 변화한다[5, 6].

본 연구에서는 큐리 온도가 90°C 부근이고, 비교적 높은

<sup>†</sup>Corresponding author

Tel: +82-54-820-5427

Fax: +82-54-823-1630

E-mail: kbpark@andong.ac.kr

유전특성 및 낮은 상형성 온도를 가진  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ 의 상형성 과정을 연구하고자 한다. 특히, 박막의 열처리 공정 중 중간 열처리공정의 유무와 RTA 및 tube furnace를 이용한 열처리 등으로 공정변수를 주어,  $\text{Pb}(\text{Sc}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  박막의 상형성 및 배향에 어떤 영향을 미치는지를 고찰하였다.

## 2. 실험 방법

PSN 박막의 코팅용 sol은 lead acetate trihydrate, scandium acetate hydrate, niobium ethoxide을 출발물질로 사용하여 제조하였으며, 용매로는 2-methoxyethanol을 사용하였다. PSN sol의 제조는 먼저 lead acetate trihydrate와 scandium acetate hydrate를 혼합하여, 80°C에서 4시간 진공 분위기에서 수분을 완전히 제거한 후, 용매인 2-methoxyethanol을 넣어 녹인 후 120°C로 가열하여 지속적인 희석과 증류 작용을 반복하여 Pb-Sc 전구체(precursor) 용액을 제조하였다. 이와는 별도로 질소 분위기 하에서 2-methoxyethanol을 용매로 하여 niobium ethoxide를 10배로 4시간 동안 희석하여 Nb 용액을 제조하였다. 제조된 Pb-Sc 전구체(precursor) 용액에 별도로 준비된 Nb 용액을 물 비에 맞추어 첨가한 후 60°C에서 반복적인 희석과 증류를 통해 0.6 M 농도의 PSN sol 용액을 제조하였다. 박막 형성을 위해 기판으로는 Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si을 사용하였으며, 이 기판을 acetone, IPA(isopropyl alcohol), 2차 이온 수에서 각각 10분씩 초음파 세척을 한 다음 질소를 이용하여 건조한 후,

3,000 rpm의 속도로 40초간 스핀 코팅하여 박막을 형성하였다. 원하는 코팅 박막의 두께를 얻기 위해 코팅과 열처리 과정을 수 회 반복하였고 이 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 이 때, 열처리 공정에 따른 박막 형성 거동을 알아보기 위하여, 중간열처리를 행하지 않고 최종적으로 RTA(Rapid thermal annealing)를 이용 급속열처리를 한 경우와 370°C에서 5분간 중간 열처리를 한 후 RTA에서 열처리 한 경우, 중간열처리 후 4°C/min의 승온 속도로 관상로 내에서 서서히 최종 열처리한 경우로 나누어 박막의 상형성 거동을 살펴보았다. 이 때 RTA의 승온 속도는 10°C/sec 이다.

열처리 온도에 따른 상변화 및 결정 배향성을 확인하기 위해 X선 회절기[Cu K $\alpha$ ](RINT2000, Rigaku Co, Japan)를 이용하여 X선 회절 분석을 행하였으며, 제조된 박막의 열처리 온도에 따른 박막의 미세구조 및 증착된 박막의 두께를 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy, S-4200, HITACHI, Japan)을 사용하여 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

결정 배향성에 있어 사용되는 기판은 매우 중요하며, 그 위에 코팅되는 박막의 물성에 직접적인 영향을 미친다. Chu 등은 기판에 지배적인 영향을 받는 핵생성에 의해 PZT 박막이 Pt(111) 기판 위에서는 (111) 우선 배향성을 보이고, Pt(200) 기판 위에서는 (200)면으로 우선 배향이 나타난다고 보고하였다[7]. 또한 많은 연구자들은 박막의 결정 배향성 제어를 위해 seed layer를 도입하였다[8-10]. Chen[11, 12]과 Liu 등[13, 14]은 PZT 박막에 대해 핵생성 조절 및 열처리 온도와 시간을 조절하여 (111) 및 (100)면으로의 우선 배향에 관한 연구를 하였으며, K. G. Brooks 등은 Pt(111) 기판을 사용하여 중간 열처리 온도를 조절하여 우선 배향된 PZT 박막에 대해 보고하고 있다[15]. 이들은 중간 열처리 온도 범위를 350~450°C 변화 시켜 연구 하였는데 중간 열처리 온도가 430°C 이하에서는 (111)면으로의 우선 배향을 430°C 이상에서는 (100)면으로의 우선 배향이 있음을 보고 하였다. 본 실험에서도 seed layer 없이 Pt(111) 기판을 이용하여 중간열처리 공정을 변화 시켜 서로 다른 면으로 우선 배향된 PSN 박막을 얻을 수 있었다.

Fig. 2는 370°C에서 5분 간 중간 열처리를 한 후 RTA에서 최종 열처리를 하여 제조된 박막의 XRD 분석 결과이다. 일반적으로 Pb계 완화형 유전체 물질은 열처리 공정 중 유전 특성의 현저한 저하를 가져오는 중간화합물인 PbO와 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와의 반응으로 생성되는 pyrochlore 상 물질이 생성되게 되는데, 본 연구에서도 600°C 미만

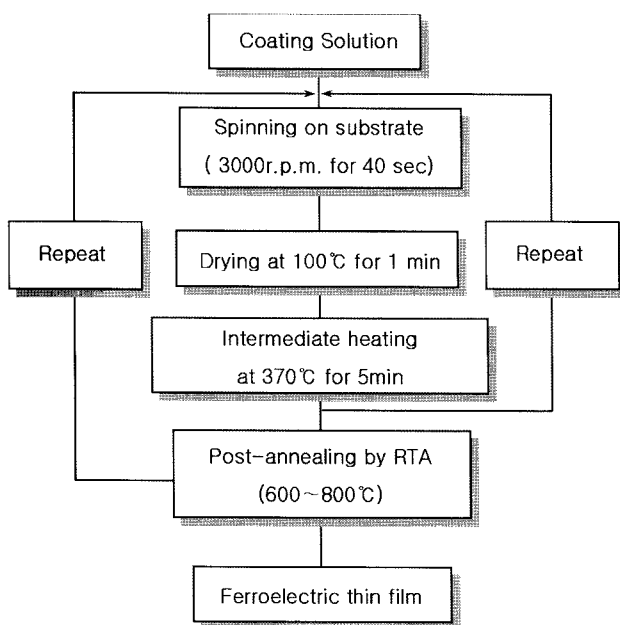


Fig. 1. Coating process for the preparation of PSN thin layers.

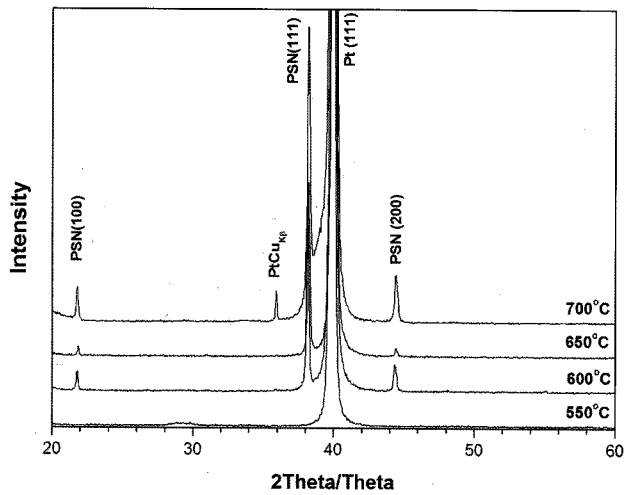


Fig. 2. XRD patterns of PSN thin layers prepared with the intermediate heating at 350°C for 5 min.

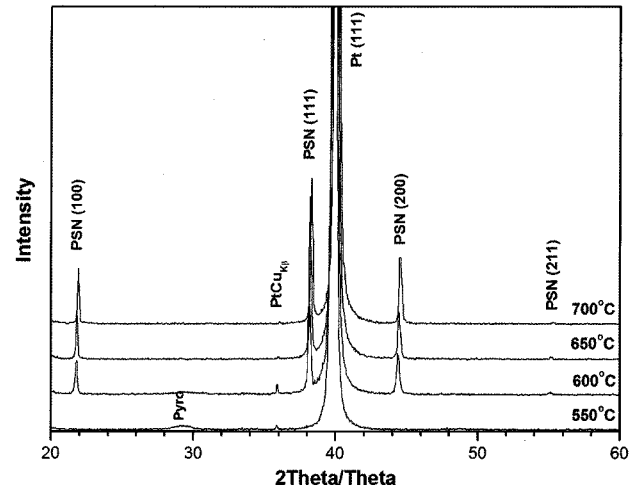


Fig. 3. XRD patterns of PSN thin layers annealed at various temperatures in a tube furnace.

의 온도에서는 pyrochlore 상을 관찰할 수 있었으며, 600°C에서 열처리한 박막의 경우, pyrochlore 상에 의한 회절 피크는 사라지고 perovskite 단일상에 의한 회절 피크만 관찰되었다. 따라서 pyrochlore 상은 600°C에서 perovskite 상으로 전이되는 것을 알 수 있고, 또한 650°C와 700°C에서 열처리한 박막의 경우도 모두 pyrochlore 상에 의한 회절 피크는 관찰 할 수 없었으며, perovskite 단일 상에 의한 회절 피크만 관찰 되었다. 한편, 상형성은 약한 (100)면의 회절피크가 관찰되었으나, 열처리된 온도에서 모두 (111)면으로 우선 배향 되어진 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 370°C에서의 중간 열처리 과정 중에 기판으로 사용된 Pt(111)면 위에 이 기판에 대해 가장 낮은 계면 에너지를 갖는 (111)면의 결정 핵이 생성된 후 급격히 성장하고, 동시에 준안정의 pyrochlore 상이 perovskite 상으로 상전이가 일어나는 것으로 생각된다. (111)면을 가진 핵 생성의 원인은 격자 정합(lattice matching)에 의한 것과 Pb 계의 증착의 경우  $PbPt_x$  합금이 계면에 형성되는 것, 그리고 기판의 Ti 확산에 의한  $TiO_x$ 의 형성 등의 여러 원인 들이 제안되어 오고 있으며[16], 본 연구는 K. G. Brooks 등의  $PZT(Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3)$ 에 관한 연구 결과와 잘 일치하고 있다[15].

중간 열처리 후 급속 열처리가 아닌 관상로에서 4°C/min의 승온 속도로 최종열처리를 행한 XRD 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있듯이 PSN 박막에 충분한 열처리 시간과 온도가 가해지면 (111)면과 (100)면이 동시에 성장하는 것을 관찰 할 수 있다.

Fig. 4에 중간 열처리를 거치지 않고 바로 RTA에 의한 최종 열처리에 의해 제조된 PSN 박막의 XRD 분석 결과를 나타내었다. 600°C에서 열처리한 박막의 경우 (100)면과 (200)면만 관찰 되었으며, 650°C 이상에서는

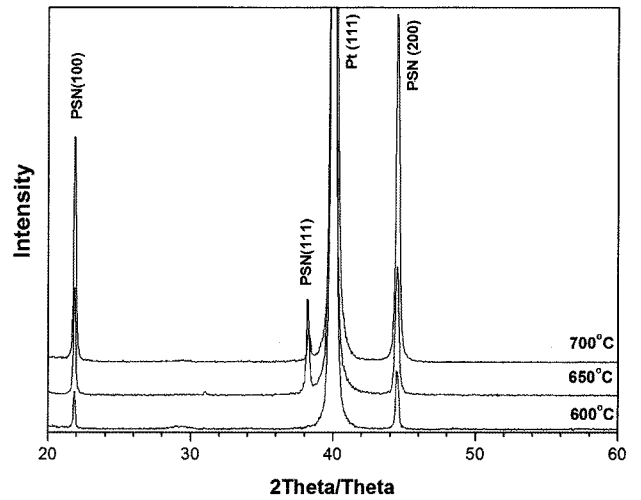


Fig. 4. XRD patterns of PSN thin layers prepared without the intermediate heating.

(100)면으로 우선 배향된 것으로 관찰 되었다. 이는 650°C 이상에서 열분해한 박막은 초기에는 (100)과 (111) 핵이 함께 계면에서 관찰되나 (111)의 빠른 성장이 없는 경우, (100)면이 계면 에너지가 낮아 (100)성장이 우선된다. 즉 (111)의 성장이 억제되어 나타난 결과이다. 또한 비정질 상태의 박막이 상형성 온도까지 급격한 온도상승으로 인해 기판의 (111) 면을 따라 성장하기 보다는 안정한 perovskite 상의 (100)면을 따라 성장한다고 보고하였다 [15].

이렇게 박막 제조공정을 변화하여 선택적으로 배향된 박막의 미세구조를 관찰하기 위해 FE-SEM을 이용하여 박막의 표면과 박막의 두께를 관찰하였다. Fig. 5는 중간열처리를 거친 공정과 중간열처리를 거치지 않은 공정에 의해 650°C에서 최종열처리를 행한 박막의 미세구조를 나타내었으며, Fig. 6은 관상로에서 열처리를 행한

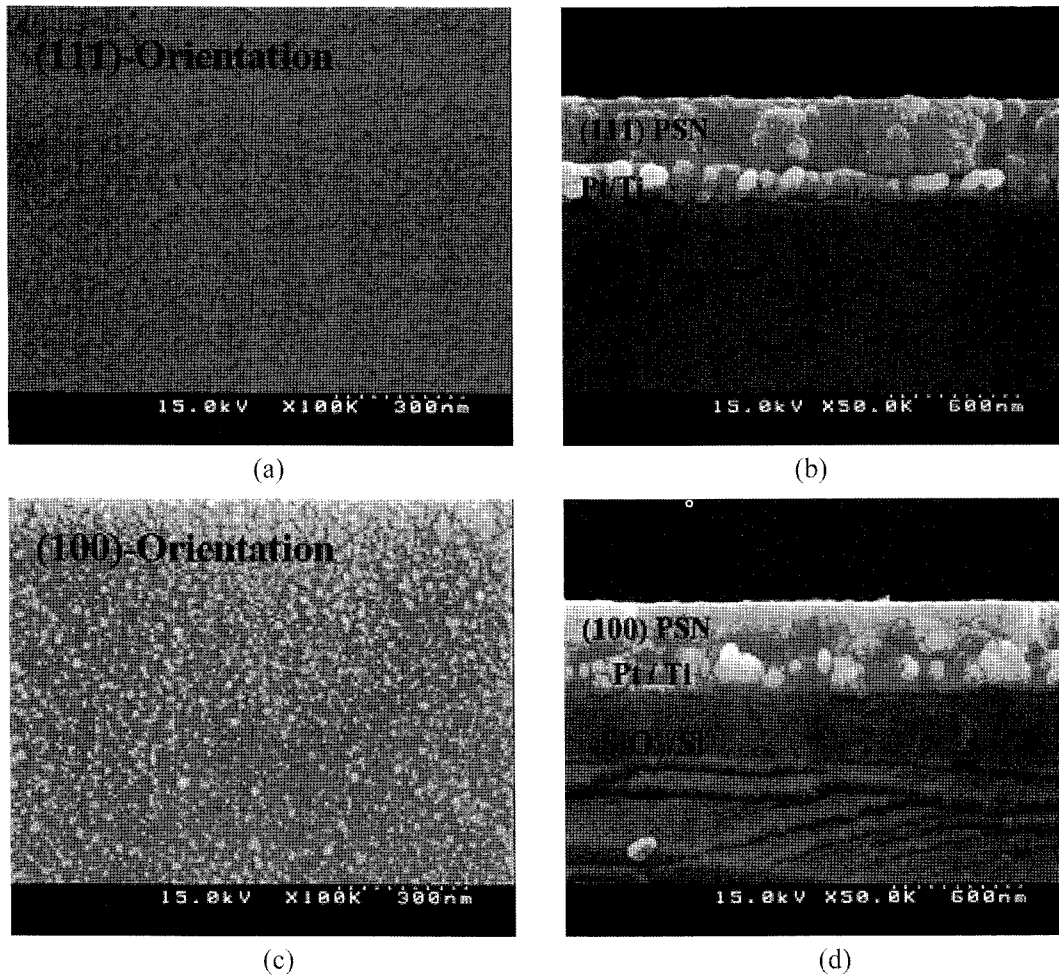


Fig. 5. SEM photographs of PSN thin layers prepared with the intermediate heating: (a) (111) orientation, and (b) cross-section of the film, and without the intermediate heating: (c) (100) orientation, and (d) cross-section of the film.

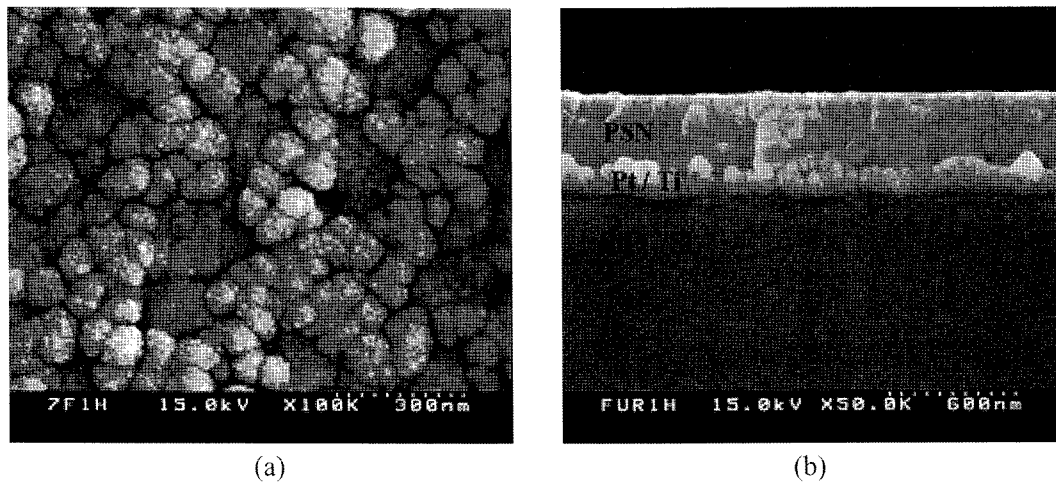


Fig. 6. SEM photographs of PSN thin layers annealed at  $650^{\circ}\text{C}$  in a tube furnace: (a) surface image, and (b) cross-section of the film.

박막의 SEM 사진을 나타내었다. 관찰로에서 열처리를 행한 박막의 경우 급속 열처리 보다 더 충분한 핵생성 및 핵성장을 이루어져 매우 조대한 입자들로 이루어져

있으며, 파단면의 사진을 통하여 제조공정에 관계없이 모두  $300^{\circ}\text{C}$  정도의 두께를 이루고 있으며, 모두 기판과 매우 잘 결합되어 있는 것을 관찰할 수 있다.

#### 4. 결 론

1) Spin coating 법으로 Pt(111)/Ti/SiO<sub>2</sub>/Si 기판에 PSN 박막을 증착 시킨 후 용매의 증발과 유기물의 열분해를 위해 중간 열처리 공정을 하게 되며, 370°C에서 5분간 중간 열처리를 행한 박막의 경우 (111)면으로 우선배향이 되었으며, 중간 열처리 공정 없이 박막 증착 시에는 (100)면으로 우선배향 되었다. 또한 370°C에서 중간 열처리를 행하고 이를 관상로에서 4°C/min의 상승속도로 열처리 하였을 경우에는 (111)면과 (100)면이 혼재하여 나타났다.

2) 미세구조를 관찰한 결과 균열 없이 조밀한 박막을 제조 하였으며 파단면의 관찰을 통해 두께가 제조공정에 상관없이 모두 300 nm 정도임을 관찰하였다.

#### 감사의 말씀

이 논문은 2005학년도 안동대학교 과견연구비 지원에 의하여 연구되었습니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] Alain C. Pierre, "Introduction to sol-gel processing" (1998).
- [2] K. Uchino, "Electrostrictive actuators: materials and applications", J. Am. Ceram. Soc. Bull. 65 (1986) 647.
- [3] S.L. Swartz, T.R. Schrouf, W.A. Schulze and L.E. Cross, "Dielectric properties of lead magnesium niobate ceramics", J. Am. Ceram. Soc. 67 (1984) 311.
- [4] J.C. Ho, K.S. Liu and I.N. Lin, "Synthesis of Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub> perovskite by an alkoxide method", J. Mater. Sci. 30 (1995) 3936.
- [5] V. Chikarmane, C. Sudhama, J. Kim, J. Lee and A. Tasch, "Comparative study of the perovskite phase microstructure evolution and electrical properties of lead zirconate titanate thin-film capacitors annealed in oxygen and nitrogen ambients", Appl. Phys. Lett. 59(22) (1991) 2850.
- [6] G.A.C.M. Spierings, M.J.E. Ulenaers, G.L.M. Kamp-schoer, H.A.M. van Hal and P.K. Larsen, "Preparation and ferroelectric properties of PbZr<sub>0.53</sub>Ti<sub>0.47</sub>O<sub>3</sub> thin films by spin coating and metalorganic decomposition", J. Appl. Phys. 70(4) (1991) 2290.
- [7] F. Chu, F. Xu, J. Shepard and S. Trolier-Mckinsty, "Thickness dependence of the electrical properties of sol-gel derived lead zirconate thin films with (111) and (100) texture", Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 493 (1998) 409.
- [8] C.K. Kwak and S.B. Desu, "Low temperature perovskite formation of lead zirconate titanate thin films by a seeding process", J. Mater. Res. 8 (1993) 339.
- [9] M.D. Carper and P.P. Phule, "Preparation of oriented PbTiO<sub>3</sub> thin films using a spin-on sol-gel process", Appl. Phys. Lett. 63(2) (1993) 12.
- [10] H.N. Al-shareef, K.R. Vellur, O. Auciello and A.I. Kingon, "Ferroelectrics", 152 (1994) 133.
- [11] S.Y. Chen and I.W. Chen, "Temperature-time texture transition of Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> thin films: I. Role of Pb-rich intermediate phases", J. Am. Ceram. Soc. 77[9] (1994) 2332.
- [12] S.Y. Chen and I.W. Chen, "Temperature-time texture transition of Pb(Zr<sub>1-x</sub>Ti<sub>x</sub>)O<sub>3</sub> thin films: II. Heat treatment and compositional effects", J. Am. Ceram. Soc. 77[9] (1994) 2337.
- [13] Y. Liu and P.P. Phule, "Nucleation- or growth-controlled orientation development in chemically derived ferroelectric lead zirconate titanate (Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub>, x = 0.4) thin films", J. Am. Ceram. Soc. 79[2] (1996) 495.
- [14] Y. Liu and P.P. Phule, "Sequence of phase formation in chemically derived ferroelectric lead zirconate titanate Pb(Zr<sub>0.4</sub>Ti<sub>0.6</sub>)O<sub>3</sub> thin films", J. Am. Ceram. Soc. 80[9] (1997) 2410.
- [15] K.G. Brooks, I.M. Reaney, R. Kilissurska, Y. Huang, L. Bursill and N. Setter, "Orientation of rapid thermally annealed lead zirconate titanate thin films on (111) Pt substrates", J. Mater. Res. 9[10] (1994) 2540.
- [16] T. Hase, T. Sakuma, K. Amanuma, T. Mori, A. Ochi and Y. Miyasaka, Intergrated Ferroelectrics 8 (1995) 89.