

BaTiO<sub>3</sub>계 세라믹 박막의 열처리에 따른 미세구조변화

박춘배 원광대학교 전자재료공학과  
 송민종\* 홍익대학교 전기제어공학과  
 김태완 홍익대학교 물리학과  
 강도열 홍익대학교 전기제어공학과

Variation Microstructure for Heat treatment of Thin Films  
 BaTiO<sub>3</sub> System

Choon-Bae Park Dept. of Electronic Materials Eng. WonKwang Univ.  
 Min-Jong Song\* Dept. of Electrical & Control Eng. HongIk Univ. Grad.  
 Tae-Wan Kim Dept. of Physics, HongIk Univ.  
 Dou-Yol Kang Dept. of Electrical & Control Eng. HongIk Univ.

abstract

Barium Titanate (BaTiO<sub>3</sub>) is one of the few titanateds which is cubic at room temperature. It has the perovskite structure, high dielectric constant ( $\epsilon_r=300$ ) and a small temperature coefficient of resistance due to its low transition temperature<sup>25</sup>(Tc=120°C). PTCR (Positive Temperature Coefficient of Resistivity) thermistor in thin film BaTiO<sub>3</sub> system was prepared by using radio frequency (13.56 MHz) and DC magnetron sputter equipment. Polycrystalline, and surface structure characteristics of the specimens were measured by X-ray diffraction(D-Max3, Rigaku, Japan), SEM(Scanning Electron Microscopy: M.JSM84 01, Japan), respectively. Temperature at below 600°C, 1000°C to 700°C, and above 1100°C for sputted BaTiO<sub>3</sub> thin films showed the amorphous, degree of crystal growth, and polycrystalline, respectively

1. 서론

최근 급속히 발전하고 있는 반도체 산업에서 페로브스카이트 구조를 갖는 강유전체 재료를 박막으로 제조하여 캐패시터, 비휘발성 기억소자, 적외선 센서등 각종 기능성 소자에 응용하고자 하는 연구가 세계적으로 활발히 진행되고 있다.

벌크형 세라믹의 입자크기는 수 $\mu$ m 정도이나 박막은 증발 프로세스로 형성되기 때문에 그 크기가 수 $\text{\AA}$ (10<sup>-4</sup> $\mu$ m) 정도의 원자나 분자로 되는 미립자가 성장한 것이며, 그 얻어진 물질의 상태는 비정질, 다결정, 단결정등 다양하다.

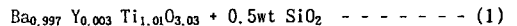
이중 BaTiO<sub>3</sub>는 Sr을 포함한 다른 강유전체에 비해 화학적 안정성이 우수하여 특성의 신뢰도가 우수한 장점이 있다. 1955년 C. Feldman이 진공증착법으로 BaTiO<sub>3</sub>박막을 처음으로 연구한 이래 스퍼터법, PECVD법, SOI-Gel법으로 제조된 강유전, 압전, 초전 및 센서 재료등이 널리 응용되고 있다.

스퍼터법은 박막에 비교적 불순물이 적고 공정조건에 따른 특성 변화가 적은 장점이 있다. 이 방법으로 증착시킨 BaTiO<sub>3</sub>박막이 결정화 되기 위해서는 700°C 이상의 고온에서 증착해야 하고, 후속 열처리의 경우 900°C 이상에서 1200°C

까지 고온을 필요로 하게 된다. 따라서 본 연구에서는 비교적 불순물이 적고 응축 에너지가 높은 RF/DC 스퍼터링법으로 스퍼터용 타겟을 소결법으로 제조하여 알루미늄 세라믹 기판 온도 295°C에서 BaTiO<sub>3</sub>계 박막을 제조한후, 열처리 온도를 변화 시킴으로써 열처리에 따른 미세 구조 변화를 X선 회절 분석과 SEM에 의한 단면 사진을 통해 조사함으로써 시편의 최적 결정화 조건을 찾고자 한다

2. 실험방법

BaTiO<sub>3</sub>와 같은 복합화합물로 구성되어 있는 물질은 각 원소의 스퍼터 속도가 다르므로 목표표하는 PTC서미스터 박막을 제조하기 위하여 조성비율을 아래와 같이 얻었다.



BaTiO<sub>3</sub>박막을 RF/DC magnetron sputtering법으로 증착하기 위한 스퍼터 타겟트가 갖추어야 할 조건은 고밀도로서 내부기공이 적어야하고 불순물, 첨가물이 배제되어야하며, 열 및 이온충돌에 의한 충격에 강해야한다. 타겟트는 세라믹 소결법으로 제조하였으며, 출발 원료는 Junsei chemical사의 순도99.9-99.99%를 사용하였다. 스퍼터에 사용되는 전원은 13.56MHZ, 30-1600(watt)의 출력을 갖는 RF장치(MRC, S-3013)로 Impedance matching network가 부착되어 있으며 본 실험에 사용된 스퍼터링 조건은 표1과 같다.

스퍼터된 필름의 두께는 Ellipsometer를 이용하여 2 $\mu$ m로 측정되었다. 미세구조를 측정하기 위하여 증착기로 DC 1400V, 6mA, 4분 동안 금도금을 하여 200 $\text{\AA}$ 이 되게 하였다. 박막이 결정화 되기 위해서는 고온에서 증착해야 하나 기판의 온도를 높이지 않은 상태에서 Forward power를 210W로 스퍼터함으로써 타겟으로부터 열방사, 2차전자에 의한 온도 상승으로 290°C에서 스퍼터링하였으며, 성막한 후의 열처리 조건은 시간당 300°C로 승온시키고, 하강온도는 전기로에 전압을 인가하지 않고 자연 냉각 시켰으며, 이때의 조건은 그림1과 같다.

3. 실험결과 및 고찰

결정에서 회절빔(beam)은 여러가지 결정면에서 형성되며

로 모든 결정면에 대한 성막된 X선 회절방향은 Bragg법칙에서 얻을 수 있으며, Tetragonal구조는

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad \text{----- (2)}$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2} \quad \text{----- (3)}$$

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad \text{----- (4)}$$

이 된다.

그림2는 성막된 기판을 600, 700, 1000, 1100, 1200, 1350℃에서 열처리한 X-선 회절분석(XRD, 35kv, 20mA, CuK $\alpha$ ,  $\lambda$ =1.0Å,  $\theta$ =2 $\theta$ , D-Max3, Rigaku, Japan)이다.

600℃이하에서 증착된 BaTiO<sub>3</sub>계 박막은 비정질(Amorphous)이고, 700-1000℃까지 증착된 BaTiO<sub>3</sub>계 박막은 결정성이며, 1000℃이상에서 증착된 BaTiO<sub>3</sub>계 박막은 결정화 되었음을 알 수 있다. 열처리 온도 700℃는 210면에서 결정성 피크가 나타났으며, 1000℃는 311, 320, 400, 410면에서 낮은 강도를 보임으로서 결정성을 알 수 있다. 1100℃는 210, 220, 300, 221, 310, 222, 321, 322, 411, 330면에서 결정화 피크가 나타나고 1200℃는 210, 321, 410, 411면에서 결정피크가 소멸되었고, 200면에서 결정화 피크가 나타났다. 또한 1350℃는 211면에서 결정화 피크가 나타나고 소멸되었던 210, 321, 322면에서 결정화 피크가 나타났다.

온도증가에 따라 피크의 강도와 결정면의 성장이 증가하였는데 이는 높은 온도에서 BaTiO<sub>3</sub>계 박막이 결정화 되었기 때문이다.

그림3은 스퍼터된 기판을 그림1의 조건으로 열처리한 전자주사현미경(SEM, HITACHI, X-650, Japan)이다. 배율은 각 성막된 시편 모두 일정하게 2,000배로 확대한 것이다.

400-600℃까지 열처리한 BaTiO<sub>3</sub>계 박막의 표면형상은 거친 표면양상을 나타내며, 다만 600℃인 경우에 조금더 치밀하고 평활한 표면을 보여주고 있다. 700-1000℃까지에서 800℃는 700℃보다 표면 형상이 적고 입성장을 하지 않고 결정성임을 알 수 있다.

900-1000℃로 열처리한 BaTiO<sub>3</sub>계 박막은 입성장을 하는 것으로 보아 입성장 개시점이 있음을 알 수 있다. 1100℃에서 열처리한 박막은 입성장을 멈추고 입성장 한계점에서 결정화가 되었음을 알 수 있고, 1350℃에서는 입자간의 반응으로 입자의 표면크기가 1200℃보다 작음을 알 수 있다.

본 실험에서는 낮은 기판 온도(295℃)에서 성막한 후, 열처리하여 XRD와 SEM을 비교한 결과 700℃이하에서는 비정질이고, 700-1000℃에서는 결정성을 보였으며 1100℃이상에서 결정화 되었음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

RF/DC magnetron sputtering 장치를 이용하여 Ba<sub>0.997</sub>Y<sub>0.003</sub>Ti<sub>1.01</sub>O<sub>3.03</sub> + 0.5wt SiO<sub>2</sub> 조성비를 갖고 성막된 시편을 열처리 함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 증착된 BaTiO<sub>3</sub>계 박막에서 열처리 온도 700℃이하에서는 비정질이고 700-1000℃까지는 결정성이며, 1100℃이상에서 결정화 되었음을 알 수 있다.

(2) 결정화가 된 고온(1200℃)에서는 일반세라믹과 같은 결정성 피크가 나타남을 알 수 있다.

(3) 증착된 BaTiO<sub>3</sub>계 박막에서 열처리 온도 700℃이하의 표면형상은 거친표면양상을 나타내며, 900-1000℃에서는 입성장을 하는 것으로 보아 입성장 개시점이 있음을 알 수 있으며, 1000-1100℃에서는 입성장을 멈추고 입성장 한계점이 있음을 알 수 있다.

#### 참고문헌

1. C. Feldman, "Formation of Thin Films of BaTiO<sub>3</sub> by Evaporation", Rev. Sci. Instrum., 1955, vol.126, pp. 463-466.
2. C. Feldman, "Time Changes in Thin Films of BaTiO<sub>3</sub>", J. Appl. phys., 1956, vol.27, pp. 870-873.
3. R.C. Dervies, "On the Preparation of thin Single-Crystal Films of BaTiO<sub>3</sub>", J. Amer.Ceram.Soc., 1962, vol.45, pp. 225-228.
4. E.K. Muller, "The Vapor Deposition of BaTiO<sub>3</sub> by a Grain by Grain Evaporation Method", Elect.Tech., 1964, vol.1, pp. 158-163.
5. Y.Shintani, etc., "Preparation of the BaTiO<sub>3</sub> films by DC Diode Sputtering", J. Appl. Phys., 1970, vol.41, pp. 2376-2380.
6. T. Nagatomo, et al., Ferroelectrics, 1981, vol.37, pp. 681-684.
7. 深海.山中, 通信學會回路部品材料研究會資料, 1972, p.51-70.
8. W.A. Anderson, "Electrical and Dielectric Properties of Thin film BaTiO<sub>3</sub> Capacitors deposited by Radio Frequency Magnetron Sputtering", J. Vac. Sci., Tech., 1992, vol.A10(4), pp. 733-736.
9. 湯淺.山本, "チタン酸バリウム研究會資料, 34-187-1154, (1986-2).
10. W.A. Anderson, "Effect of Barrier layer on BaTiO<sub>3</sub> Thin film Capacitors on Si Substrate", J. Elect. Mat., 1994, vol.23, no.1, pp.53-56.
11. W.A. Anderson, "Interaction Between ferroelectric BaTiO<sub>3</sub> and Si", J. Elect. Mat., 1994, vol.23, no.6, pp. 551-556.

본 연구는 원광대학교 교내연구비 지원에 의해 수행되었음

표1. 시편제조시 스퍼터링 조건

Table1. Sputtering conditions used for a preparation of specimens.

Parameter	Conditions
Vacuum	less than $8 \times 10^{-6}$
Chamber pressure	$5 \times 10^{-3}$
Target(T)	50.08mm
Substrates(S)	25×75mm Slide glass 25×75mm Si(100) Wafer 22×35mm Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ceramic
S-T distance	45mm
Pre-sputtering	1 hour
Forward PWR	150w
Reflect PWR	2w
O <sub>2</sub> gas	10sccm
Ar gas	10sccm
Main valve	open
Sputtering	10 hour
Forward PWR	210w
Reflect PWR	0w
O <sub>2</sub> gas	10sccm
Ar gas	41sccm
Main Valve	semi-open
Thickness	2μm
Deposition rate	0.55 Å/sec.

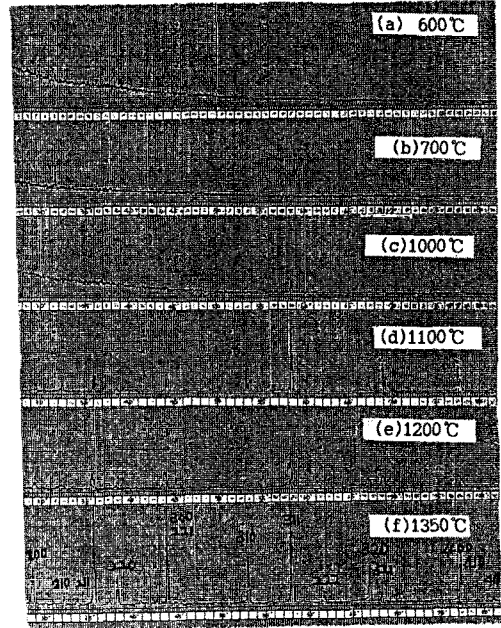


그림2. 각시편의 X-선 회절 분석

Fig. 2. XRD of each specimens.

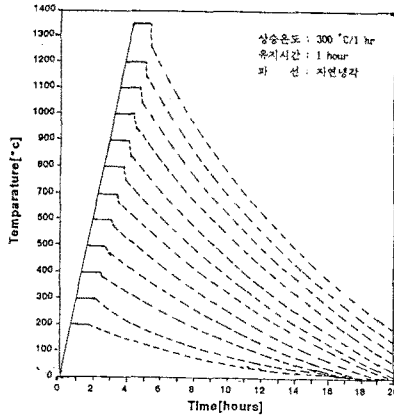


그림1. 각시편에 대한 열처리 조건

Fig.1. The condition of heat-treatment for each specimens.

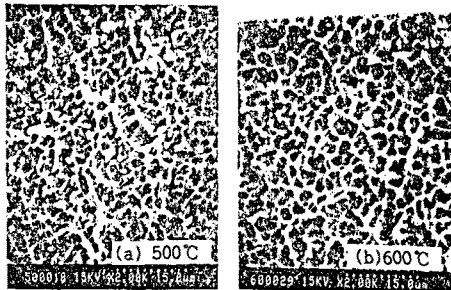
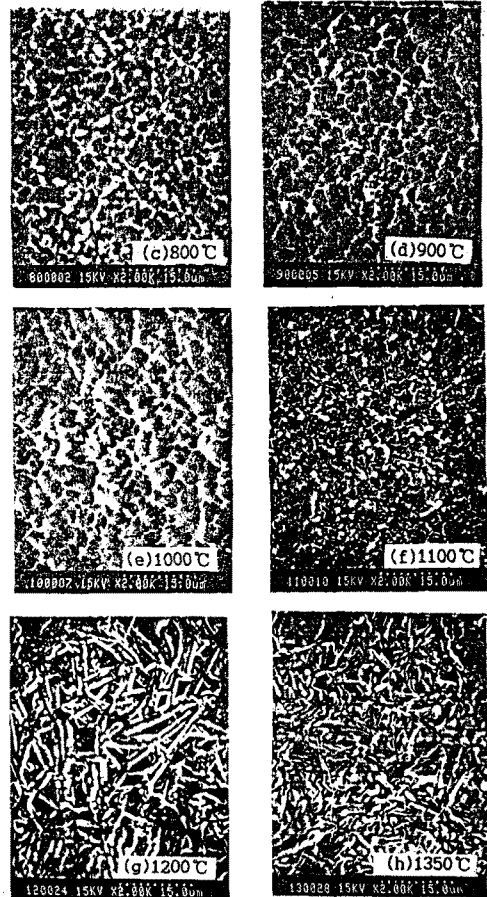


그림3. 각시편의 전자현미경 사진

Fig. 3. Microstructure of each specimens.