

## Rf Magnetron Sputtering 방법으로 제조된 $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ 박막의 구조적 특성에 대한 연구

김태송 · 오명환\* · 김종희

한국과학기술원 무기재료공학과

\*한국과학기술연구원 이공학연구단

(1993년 4월 6일 접수)

### A Study on the Structural Properties of rf Magnetron Sputtered $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ Thin Film

Tae Song Kim, Myung Hwan Oh\* and Chong Hee Kim

Department of Ceramic Science and Engineering, KAIST

\*Division of Applied Science and Engineering, KIST

(Received April 6, 1993)

#### 요 약

550°C의 기판온도에서 ITO coated glass 기판위에 rf magnetron sputtering 방법에 의해 증착시킨  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  다결정 박막의 구조는 조성이 변함에 따라 ( $X=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) 각각의 독자적인 우선 배향성을 보이며 이것은 증착중 발생하는 박막내의 내인성 압축응력(intrinsic compressive stress), 열인장응력(thermal tensile stress), 외인성 응력(extrinsic stress)( $BaTiO_3(T_c=120^\circ C)$ )와  $Ba_{0.75}Sr_{0.25}TiO_3(T_c=57^\circ C)$ 의 경우 압축응력)의 상호작용에 의한 구조의 배열로 설명되며 이러한 설명은 350~550°C의 기판온도에서 증착한 50 mole%  $SrTiO_3$ 가 첨가된  $(BaSr)TiO_3$  박막의 구조 변화에도 잘 적용되어진다. ITO-coated glass 기판위에 550°C의 기판온도에서 증착시킨  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  박막의 조성은 A/B비가 1.009~1.089로 거의 화학양론적으로 일치하지만  $SrTiO_3$  첨가량이 커짐에 따라 편기성이 커지며 증착된 박막의 표면형상은 조성에 따라 커다란 변화를 보이지 않는다.

#### ABSTRACT

The  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  thin films deposited on ITO-coated glass substrate at 550°C by rf magnetron sputtering method have individual preferential orientations as a function of composition ( $X=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) due to the stress relief interactions among the intrinsic compressive stress, thermal tensile stress and extrinsic compressive stress (compressive stress in case of  $BaTiO_3(T_c=120^\circ C)$  and  $Ba_{0.75}Sr_{0.25}TiO_3(T_c=57^\circ C)$ ). This behavior also appears on the  $(BaSr)TiO_3$  thin films ( $X=0.5$ ) deposited on ITO-coated glass substrate at deposition temperature between 350°C and 550°C. The composition of  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  thin films deposited on ITO-coated glass substrate at 550°C is close to stoichiometry (1.009~1.089 in A/B ratio), but the compositional deviation from a stoichiometry is larger as  $SrTiO_3$  is added. The morphology of  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  thin films is very similar for over all substrate temperatures, and the roughness due to the differences of cluster size is the smallest at  $X=0.25$ .

#### 1. 서 론

F.C. Felderman에 의하여 처음 강유전성 박막이 제조된 이래로  $BaTiO_3$ <sup>1)</sup>,  $SrTiO_3$ <sup>2)</sup>, PZT<sup>3)</sup>,  $PbTiO_3$ <sup>4)</sup>,  $LiNbO_3$ <sup>5)</sup> 등 다양한 페로브스카이트 물질의 박막화의 연구가 eva-

poration<sup>6)</sup>, sputtering<sup>7)</sup>, CVD<sup>8)</sup>, laser ablation<sup>9)</sup>, sol-gel process<sup>10)</sup>, hydrothermal process<sup>11)</sup> 등의 방법에 의해 thermister<sup>12)</sup>, capacitor<sup>13)</sup>, integrated optics<sup>14)</sup>, solid state display<sup>15)</sup>, FET-nonvolatile memory<sup>16)</sup>, high frequency transducer<sup>17)</sup> 등의 응용을 위하여 지속되어 오고 있다.

이들 방법 가운데 페로브스카이트 박막을 제조하는데 효과적인 방법중의 하나인 sputtering 방법은 증착조건에 따라 비정질, 우선 배향성을 갖거나 혹은 우선 배향성이 없는 다결정 박막, heteroepitaxial 박막 등을 제조하는데 이용된다. 비정질 박막의 제조는 증착조건중 기판온도에 의존하며 epitaxial한 단결정 박막은 기판의 결정방향 및 결정격자 크기 그리고 증착 압력, 증착 기판온도 등에 의해 영향을 받는다고 알려져 있으나<sup>18)</sup> 우선 배향성을 나타내는 박막의 성장 원인에 대해서는 확실하지 않다. T. Nagatomo 등<sup>19)</sup>은 Pt 기판위에 BaTiO<sub>3</sub>를 증착시켜 500~700°C의 기판온도의 변화에 따라 그리고 3×10<sup>-3</sup>~2×10<sup>-2</sup> Torr의 증착압력의 변화에 따른 우선 배향성의 변화를 조사하였으며 그 결과 기판 온도가 증가함에 따라 증착압력에 관계없이 (100) 우선 배향성이 (110) 우선 배향으로 바뀌고 그리고 증착압력의 증가에 따라 저온(500°C)에서는 모든 압력에서 (100) 우선 배향성을, 700°C의 고온에서는 압력의 증가에 따라서 (110) 배향성의 점진적인 향상을, 600°C의 중간 온도에서는 저압에서의 (100) 우선 배향성이 고압으로 가면서 (110) 우선 배향성으로 바뀌음을 보여주고 있다. 이러한 (110) 배향으로의 변화를 페로브스카이트 결정의 저 지수(low indices)면들 중 구성원자들이 차지하는 점령밀도가 크기 때문에 설명하고 있으나 일정한 온도에서 낮은 증착 압력의 경우 100 우선 배향의 원인에 대하여는 설명하지 못하고 있다. Z. Surowiak 등<sup>20)</sup>은 Tomunaga<sup>21)</sup> 등이 주장한 BaTiO<sub>3</sub> 박막에 대한 rf sputtering 중 중성 산소원자(1×10<sup>-2</sup> Torr 이상의 증착압력하에서)와 음이온 산소원자(10<sup>-3</sup> Torr 부근의 증착압력)에 의한 기판위에 성장된 박막의 resputtering 효과로 BaTiO<sub>3</sub> 박막과 (BaSr)TiO<sub>3</sub> 박막의 우선 배향성을 설명하였으며 그 결과 selective resputtering에 노출된 박막은 (001) 우선 배향성을 보이며 resputtering에 노출되지 않은 박막은 약한 (110) 우선 배향성을 보이거나 거의 우선 배향성이 없다고 보고하고 있다. 그러나 이러한 결과는 1μm 이상의 박막의 경우이고 또한 sputtering 압력이나 온도의 변화에 의한 우선 배향성의 설명은 미흡하다.

대부분의 증착된 박막은 증착중 기판의 종류나 혹은 증착조건에 따라 내부응력을 유지한 상태로 박막화된다. 특히 rf sputtering 방법에 의해 증착된 박막은 증착중 어느 정도의 에너지를 갖고 있는 중성원자, 음이온들 혹은 전자들에 의한 박막의 충돌(bombardment) 때문에 압축응력을 갖는 것으로 알려져 있다<sup>22)</sup>. 이들 박막에 걸리는 응력은 열응력(σ<sub>th</sub>), 내인성 응력(σ<sub>i</sub>), 외인성 응력(σ<sub>e</sub>)의 합인 σ<sub>t</sub>=σ<sub>th</sub>+σ<sub>i</sub>+σ<sub>e</sub>로 표시되며<sup>23)</sup> 이중 열응력은

주로 기판과 박막의 열팽창계수에 기인한 것으로 아래와 같이 표시되어진다.

$$\sigma_{th} = [E_f / (1 - \nu_f)] (\alpha_f - \alpha_s) (T_c - T)$$

여기서, T<sub>d</sub>: 증착온도, T: 측정온도, α<sub>f</sub>: 박막의 열팽창계수, α<sub>s</sub>: 기판의 열팽창계수, E<sub>f</sub>: 박막의 Young's modulus, ν<sub>f</sub>: 박막의 poisson's ratio이다.

내인성 응력은 성장 응력(growth stress)라고 불리기도 할만큼 박막증착 과정과 관련되어지며 증착온도, 증착 압력, 불순물 유입 등에 의해 야기된다. 외인성 응력은

$$\sigma_e = [E_f / (1 - \nu_f)] (\Delta V / 3V)$$

로 표시되며 상전이나 혹은 박막 주변의 환경에 기인한 것이다. 따라서 실온 이상의 온도에서 상전이를 일으키는 BaTiO<sub>3</sub>(T<sub>c</sub>=120°C)와 Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub>(T<sub>c</sub>=57°C)의 경우 영향을 받으며 상전이 온도 이상의 입방체 구조의 단위 셀 체적이 정방체 구조의 단위 셀 체적보다 더 작기 때문에(ΔV<0) 가열중 인장응력을 나타내고 증착온도에서 실온까지 냉각중 압축응력을 야기시킨다.

이들 각각의 응력은 박막이 증착되는 동안 여러 증착조건에 의하여 영향을 받는다<sup>24)</sup>. 압축 내인성 응력을 주로 받고 있는 박막은 거의 벌크 상태의 물질만큼의 물리적 특성을 보이며 낮은 증착압력, 낮은 증착온도, 가벼운 sputtering 가스, 짧은 기판-타겟 거리 등의 조건일 때 나타나며 인장 내인성 응력을 주로 받는 박막은 높은 증착압력과 증착온도, 무거운 sputtering 가스, 긴 기판-타겟 거리 등의 조건일 때 나타난다. 이러한 박막에 걸리는 응력들은 박막의 물리적 특성 뿐 아니라 박막의 구조에도 영향을 미쳐 각 응력을 상호 보완시킬 수 있는 구조로 변화되는 결과를 보인다<sup>25,26)</sup>.

본 실험에서는 rf magnetron sputtering 방법에 의해 ITO-coated glass 기판에 증착된 Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>(X=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) 박막의 구조 및 형상, 박막의 조성 등을 조사하고 박막에 걸리는 응력들의 상호작용으로 다결정 박막의 우선 배향성을 설명하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에서 Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>(X=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) 박막을 입히기 위한 방법으로 rf magnetron sputtering system을 사용하였으며 가압 소결방법으로 X=0인 순수한 BaTiO<sub>3</sub>부터 X=1인 순수한 SrTiO<sub>3</sub>까지 각 조성마다 BaTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub>의 양을 정확히 혼합하여 만든 혼합 고분체 타겟을 사용하여 증착시켰다. 타겟의 크기는

두께가 1/4 inch이었고 직경 4 inch이었다. 증착시키기 전에 chamber 내부의 압력은  $1 \times 10^{-6}$  Torr가 되도록 mechanical pump와 liquid nitrogen cold trap이 부착된 diffusion pump를 사용하여 진공을 유지시킨 후 mass flow controller(MFC)를 사용하여  $1 \times 10^{-2}$  Torr의 압력이 되도록 80 : 20의 비율로 아르곤가스와 산소 가스를 흘려 보냈다.

사용된 기판은 상업적으로 판매되는 Indium Tin Oxide(ITO)가 입혀진 전도성 유리(HOYA NA-45) 기판 이었고 이때 전도성 유리기판의 면저항(sheet resistance)은  $20 \Omega/sq$ 이었다. 이들 기판은 증착시키기 이전에 methanol, acetone 등 유기용매로 초음파 세척기를 사용하여 교대로 세척한 후 deionized water로 철저히 rinsing하고 고순도 질소를 사용하여 물기를 불어낸 후 건조 사용하였다. 증착중 기판온도를  $350 \sim 550^\circ C$  까지 변화하였으며 증착시킨 박막의 두께는  $3300 \sim 5400 \text{ \AA}$ 이었다. 증착중 사용된 이들 증착조건은 Table 1에 나타나 있다.

ITO-coated glass 기판위에 증착된 박막들의 구조적 특성변화를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM)과 X-ray 회절 분석기(XRD)를 사용하였으며 박막의 조성은 Rutherford back scattering spectrometry(RBS)를 사용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ 박막의 구조

완전한 고용효과(complete solid solution)가 있는  $BaTiO_3$ 와  $SrTiO_3$ 의 고용체인  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ 를  $550^\circ C$ 의 기판온도에서 ITO-coated glass 기판위에 rf magnetron sputtering 방법에 의해 증착시킨 박막을  $X=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ 의 조성 변화에 따른 결정상의 변화를 Cu-anode가 부착된 Rigaku X-ray 회절분석기를 사용하여 조사하였다. 페로브스카이트 구조를 갖는 이들 고용체 박막의 조성 변화에 따른 XRD pattern들이 Fig. 1(a)~(e)에 보여져 있다. 30 mol% 이하의  $SrTiO_3$ 가 첨가된  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ , 펄크 세라믹( $X=0, 0.25$ )의 구조는 정방정계라고 알려져 있는데도 불구하고<sup>27)</sup> 픽의 분리는 나타나지 않는다. 이것은 증착된 박막의 두께가 얇고(약  $3300 \text{ \AA}$ ), 따라서 전체적으로 정상적인 domain을 이루지 못할 만큼 아주 작은 결정입(gram)으로 구성되어 있으며, 또 증착중 발생된 변형 등 때문에 정상적인 정방계 구조를 이루지 못하고 가상 입방계(pseudocubic) 구조를 이루기 때문이다<sup>28)</sup>. 그림에서 알 수 있듯이 순수한  $BaTiO_3$ (Fig. 1(a))에서부터 순수하나  $SrTiO_3$ (Fig. 1(e))까지 각 조성의 박

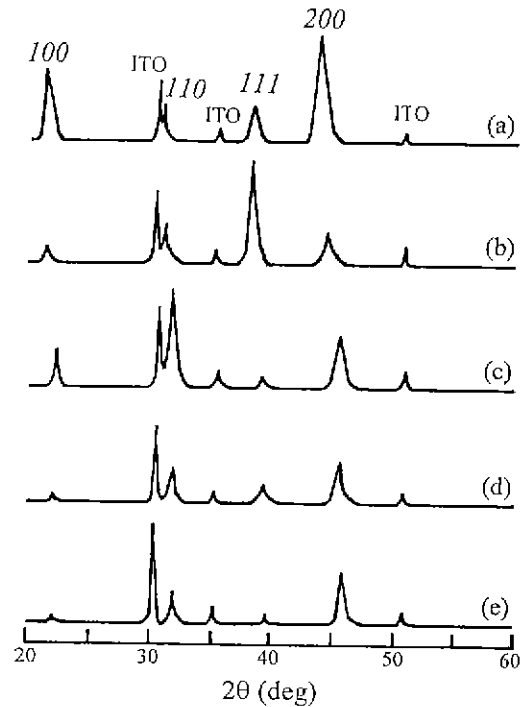
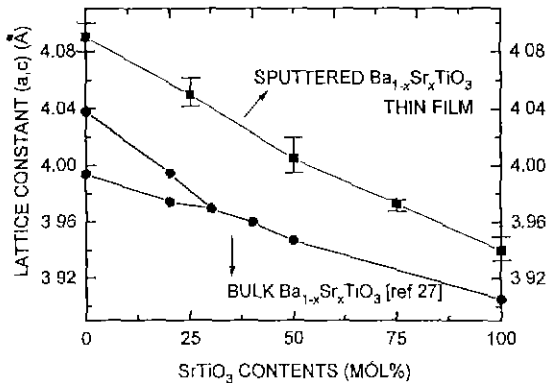


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  thin films deposited on ITO-coated glass substrate at  $550^\circ C$ . (a)  $X=0$ , (b)  $X=0.25$ , (c)  $X=0.5$ , (d)  $X=0.75$ , (e)  $X=1$

막마다 동일한 증착조건이었음에도 불구하고 독자적인 배향의 구조를 보인다.  $X=0$ 인 순수한  $BaTiO_3$  박막의 경우 약한 (110), (111) reflections와 더불어 (100) 우선 배향의 구조를 갖고 있음을 보이고 있으며  $X=0.25$ 의 경우 (100) 우선 배향특성은 사라지고 (111) 우선 배향의 구조를 보임이 관찰된다. 이러한 구조적 특성은 또  $X=0.5$ 인 경우 즉,  $(BaSr)TiO_3$  박막의 경우 다시 약간 커진 (100) 픽들과 함께 (110) 우선 배향성을 갖게 되며  $SrTiO_3$  첨가량이 더욱 증가함에 따라 (110) 픽들은 다시 사라지고 순수한  $SrTiO_3$  조성의 박막에 이르러 (100) 우선 배향성으로 바뀐다. 이러한 박막의 배향성의 변화는 Table 1에 나타낸 sputtering pressure, rf power, 기판의 종류, 기판온도 등 증착조건이 일정한 경우로 단지 조성만이 다른 박막에 대한 것이다. 따라서 다결정 기판인 ITO-coated glass 기판위에 증착된 박막의 경우 증착된 박막의 구조는 증착조건의 변화가 없을 때 조성에 따라 고유한 구조를 보임을 알 수 있다. 이러한 경향은 Z. Surrowiak<sup>29)</sup> 등의 선택적 resputtering 효과에 의한 일정한

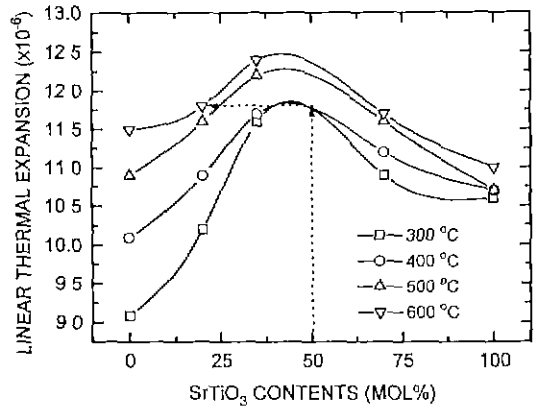
**Table 1.** Summary of Sputtering Conditions for Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> Thin Films

Target diameter	4-in
Rf power	200 watt
Target-substrate spacing	2-in
Substrate temperature	350°C, 450°C, 550°C
Sputtering medium	Ar(80%) + O <sub>2</sub> (20%)
Gas pressure	1 × 10 <sup>-2</sup> torr
Deposition rate	4400 Å/hr-5300 Å/hr



**Fig. 2.** Lattice constant variation of Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> thin films deposited on ITO-coated glass substrate at 550°C and bulk Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics [ref. 27] for comparison (X=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1).

배향성((100) 배향)을 갖는다는 결과와 상치된다. 즉, 선택적 resputtering 효과에 의한 배향성 발생 이론으로는 Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>의 조성변화에 따른 배향성의 변화를 설명할 수 없다는 것을 의미한다. 오히려 우선 배향성의 변화는 증착중 박막내에 걸리는 각종 응력의 영향으로 설명되어진다. Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>의 조성이 바뀔 때 따라 즉, SrTiO<sub>3</sub> 첨가량이 증가함에 따라 Fig. 1(a)~(e)에서 각각의 픽의 위치가 2θ값이 큰 쪽으로 이동함으로써 알 수 있듯이 결정격자의 크기가 감소한다. 이러한 결정격자의 크기의 변화가 Fig. 2에 나타나 있으며 전체 조성에 걸쳐 박막 격자 크기는 bulk Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> 세라믹의 격자 크기보다 크다. 이러한 경향은 S. Matsubara<sup>29)</sup> 등과 K. Fujimoto<sup>29)</sup> 등에 의해 연구된 BaTiO<sub>3</sub>와 SrTiO<sub>3</sub> 박막의 경우와 일치하며 이는 sputtering 방법에 의해 야기된, 변형을 보유한 박막의 급냉(quenching)으로부터 초래된 비평형 구조로 설명되어진다. 이러한 비평형구조는 sputtering 중 중성 원자나, 음이온 혹은 고에너지 전자들에



**Fig. 3.** Thermal expansion coefficient of bulk Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub> ceramics for the various temperature range from 25°C to 300, 400, 500 and 600°C respectively [ref. 31].

의한 충돌에 의해 발생하는 것으로, sputtering법으로 증착된 박막이 압축 내인성 응력을 갖음을 보여주는 증거이다<sup>29)</sup>. 즉 sputtering 공정이 갖는 고유한 energetic한 입자들의 충돌은 성장하는 박막의 격자 왜곡을 초래하며 따라서 압축응력이 초래되고 이러한 현상은 증착압력이 낮을수록 energetic한 입자들의 평균 자유행로(mean free path)가 커지므로 상대적인 충돌횟수는 증가하게 되어 더욱 큰 압축응력을 갖게 된다. 이러한 내인성 응력 이외에 박막은 증착온도로부터 냉각중 박막과 기판 사이의 열팽창계수 차이에 의한 열응력 받는다. ITO막의 열팽창계수는 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 열팽창계수와 거의 차이가 없을 것으로 판단되므로 약 6.15 × 10<sup>-6</sup>/°C<sup>30)</sup>(본 실험에 사용한 ITO coated glass 기판의 ITO막은 95 mole% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 5 mole% SnO<sub>2</sub>로 소량의 SnO<sub>2</sub>가 첨가되어 있으므로)이고 바탕유리의 열팽창계수는 4.0~4.8 × 10<sup>-6</sup>/°C이며 증착된 박막 Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>의 열팽창계수는 Fig. 3처럼 변한다고 보고되고 있다<sup>31)</sup>. 측정온도 크기의 증가에 따라 Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>의 열팽창계수는 증가하며, 50 mole% SrTiO<sub>3</sub>가 첨가되었을 때 최고점을 보인 후 BaTiO<sub>3</sub>가 많거나 SrTiO<sub>3</sub> 함량이 커짐에 따라 감소한다. 300~600°C 전 온도 범위 및 전 조성에 걸쳐 Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>의 열팽창계수는 기판의 것보다 크며 따라서 인장 응력을 띄게 된다. 그러므로 박막 전체에 걸리는 응력은 내인성 압축응력과(BaTiO<sub>3</sub>와 Ba<sub>0.75</sub>Sr<sub>0.25</sub>TiO<sub>3</sub>의 경우 외인성 압축응력이 추가됨) 열인장응력의 상반된 응력을 받게 되며 이들의 조화에 의한 박막의 배향성이 영향을 받는 것으로 판단된다. 이같은 응력의 조절에 의한 박

막의 배향성의 조절은 S. Matsubara 등과 L.P. Cook 등의 연구에서 보여진다. S. Matsubara 등은  $PbTiO_3$  박막의 (100) 배향성과 (001) 배향성을 격자 어긋남에 기인한 인장응력과 열팽창에 의한 인장응력 및 self bias 효과에 의한 압축응력간의 조절에 의해 선택하여 바꿀 수 있음을 보였으며<sup>25)</sup> L.P. Cook 등은 laser ablation법에 의해 증착된  $BaTiO_3$  박막의 구조가 기판( $\alpha=4 \times 10^{-6}/^\circ C$ )와의 열팽창계수 차이에 의한 인장응력을 최소화시키기 위하여 (100) 방향으로 박막이 배열함을 보이고 있다<sup>26)</sup>. 이러한 응력의 영향을 고려할 때 가장 큰 열팽창계수 차이에 기인한 인장응력이 가장 크므로, 일정한 증착조건에 의한 일정한 내인성 압축응력을 크게 상쇄시킬 것으로 여겨지는 50 mol%  $SrTiO_3$ 가 첨가된  $(BaSr)TiO_3$  박막의 경우 약한 (100) peak와 함께 (110) 우선 배향성을 보이며 인장응력의 영향이 상대적으로 적은, 따라서 일정한 내인성 압축응력의 상쇄효과가 적은 순수한  $BaTiO_3(X=0)$ 와  $SrTiO_3(X=1)$ 의 박막의 경우 (100) 우선 배향성을 보이는데 이러한 경향은 T. Nagatomo 등의 Pt 위에 증착시킨  $BaTiO_3$ 의 경우와 완전히 일치한다. 즉 압축응력이 상대적으로 클 때(저온, 저압의 경우) (100) 우선 배향을 보이며 인장응력의 증대에 의한 내인성 압축응력의 상쇄효과가 상대적으로 클 때(고온, 고압의 경우) (110) 우선 배향을 보였다. 이러한 배향성에 대한 응력의 영향으로의 해석은 Z. Surowiak 등이 실험한 박막에 대해서도 잘 설명되어지며, 이것은 Z. Surowiak 등이 실험한 박막의 두께가 1~2  $\mu m$  정도로 두껍고 따라서 내인성 압축응력이 지배적으로 작용하여 다른 요인의 응력이 영향을 덜 미쳤기 때문으로 여겨진다.

Fig. 4는 ITO-coated glass 기판위에 350°C, 450°C, 550°C의 기판온도에서 증착한 50 mole%  $SrTiO_3$ 가 첨가된  $(BaSr)TiO_3$  박막의 XRD pattern을 나타낸 것이다. 증착온도가 증가함에 따라 (111) 배향은 점차 사라지고 약간의 (100) 배향과 함께 (110) 배향성이 증가한다. 350°C에 증착한 박막의 경우 XRD pattern이 Fig. 1(b)와 유사하다. 이는 550°C로부터 350°C까지 증착온도의 감소에 의한 압축응력이 증가하지만 25 mole%  $SrTiO_3$ 가 첨가된  $Ba_{0.75}Sr_{0.25}TiO_3$  박막의 추가된 외인성 압축응력 증가와 상쇄되고 Fig. 3의 화살표로 표시한 바와 같이 25 mole%  $SrTiO_3$ 가 첨가된 경우와 거의 같은 열팽창계수를 가지므로 두 박막이 거의 같은 양상의 응력작용에 의해 지배되며 따라서 유사한 배향의 구조를 보이는 것으로 사료된다.

### 3.2. $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ 박막의 표면형상 및 조성

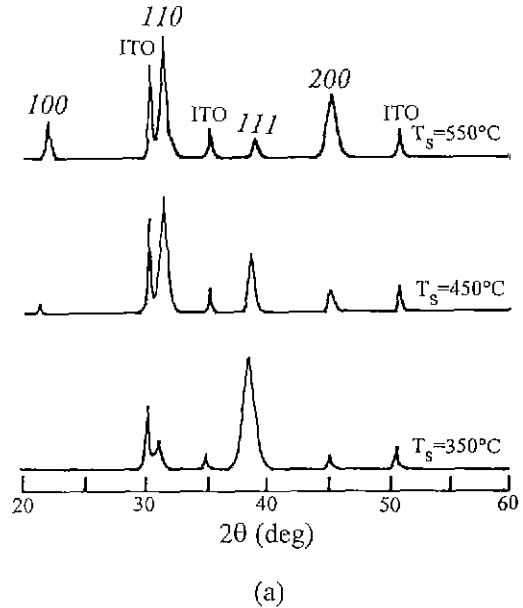


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for  $(BaSr)TiO_3$  films deposited on ITO-coated glass substrate at different substrate temperature.

ITO-coated glass 기판위에 550°C의 기판온도에서 증착시킨  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  박막의 표면의 형상(morphology)을 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 조사하였다. Fig. 5에 나타낸 바와 같이 전 조성에 걸쳐 박막의 틈이나 기공 등 결함이 거의 없이 치밀하고 균질하며 울퉁불퉁(rough)한 정도가 거의 같은 모양을 보여주고 있으며 이러한 경향은 조성에 따라 커다란 차이가 없이 일정하다. 이것은 X=0인 순수한  $BaTiO_3$ 부터 X=1인 순수한  $SrTiO_3$ 까지 전 조성에 걸쳐 완전한 고용체를 이루는 동일한 페로브스카이트 구조를 이루고 있어 동일한 기판온도에서 증착된 박막의 성장 양상이 비슷하기 때문으로 생각된다.

ITO-coated glass 기판위에 550°C의 기판온도에서 증착시킨  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  박막의 조성의 변화를  $SrTiO_3$  첨가량의 변화에 따라 Rutherford backscattering spectrometry 방법을 사용하여 측정하였다. Fig. 6은 X=0.5인 50 mole%  $SrTiO_3$ 가 첨가된  $(BaSr)TiO_3$  박막에 대한 2 MeV  $He^{2+}$ 을 이용한 RBS 측정결과를 나타낸 것이다. 두꺼운 선이 RBS simulation 프로그램으로부터 얻어진 이론값(가는선)에 대한 근사(fitting)값들로 Ba-Sr-Ti-O/O-In-Sn/O-Si-Al-Ba의 층 구조에 대한 이론값과 실험값에 있어서 거의 일치된 모습을 보여주고 있다. 이와 같은 방법으로 측정된  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  박막의 조성이 Table

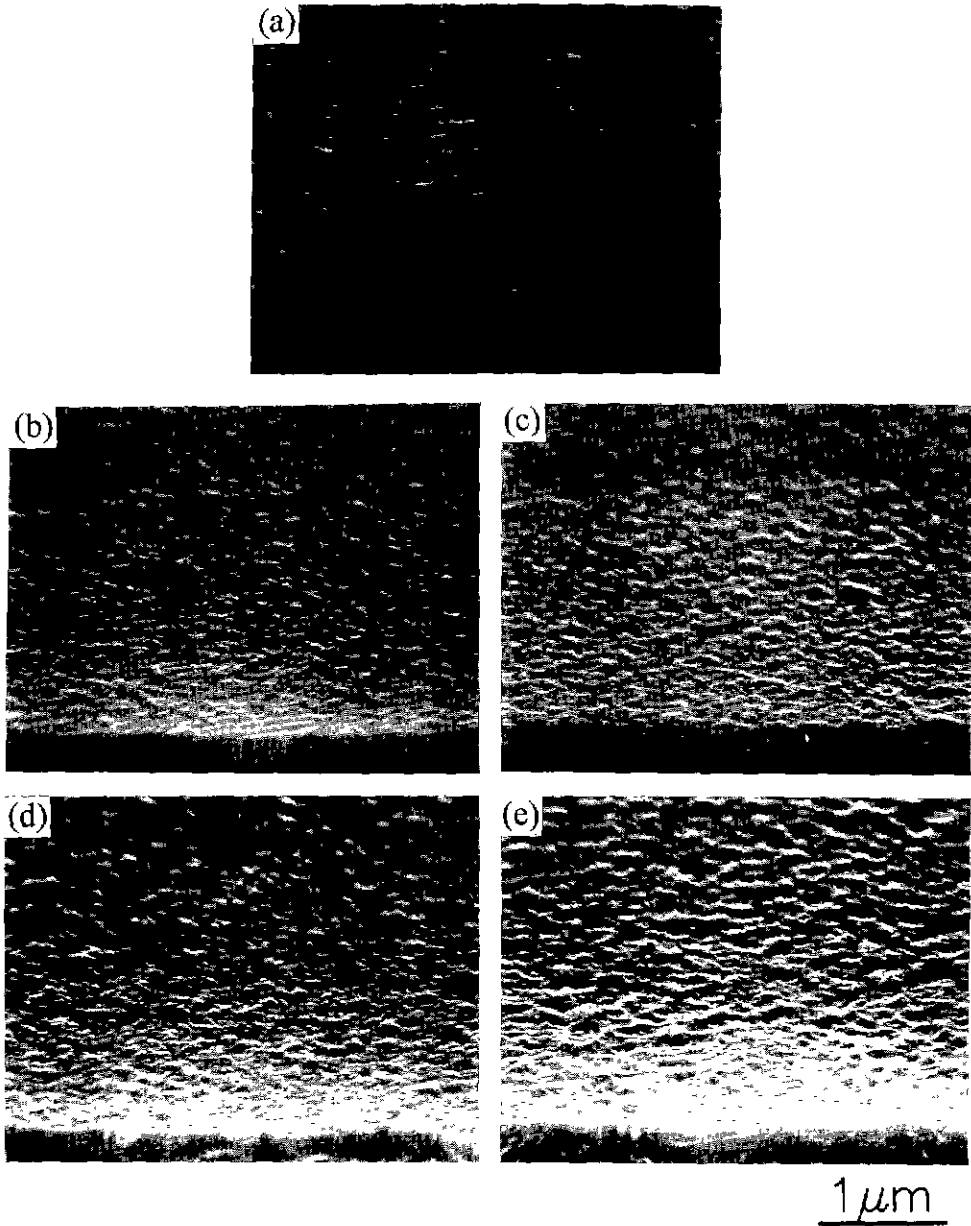


Fig. 5. SEM micrographs on the tilted surfaces of  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  thin films deposited on ITO-coated glass substrate at  $550^\circ C$ .

(a)  $X=0$ , (b)  $X=0.25$ , (c)  $X=0.5$ , (d)  $X=0.75$ , (e)  $X=1$

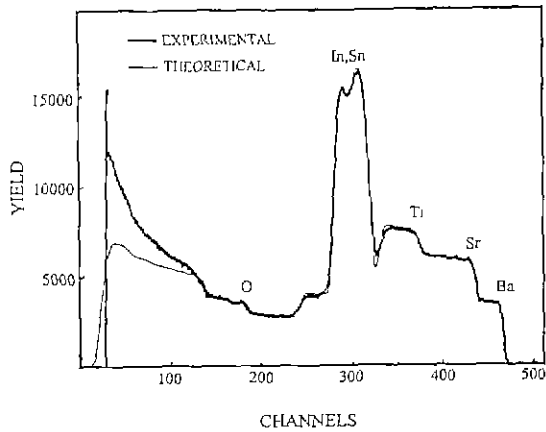
2에 나타나 있다.  $X=0$ 인  $BaTiO_3$ 의 경우 타겟과 박막의 조성이 거의 일치함을 보이지만  $X$ 값이 증가함에 따라 즉, A 위치의 Sr함량이 늘어남에 따라 Fig. 7에 나타내 었듯이 stoichiometry로부터 벗어나  $X=1$ 인 순수한  $SrTiO_3$ 일 때까지 점차 증가되어 포화되어진다. 그러나 전

조성에 걸쳐 A/B의 비가 1.009~1.089로서 거의 stoichiometric함을 보인다. 이러한 약간의 stoichiometry로부터의 벗어남은 A위치의 Ba와 Sr의 구성비가 타겟의 구성비와 다르게 타겟의  $SrTiO_3$  첨가량이 커짐에 따라 적게는 2.5%( $X=0.25$ 일 때)부터 많게는 8.8%( $X=0.5$ 일

**Table 2.** The Composition of  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  Thin Films Deposited on ITO-Coated Glass Substrate

Target Comp.	A Site		B Site	A/B Ratio
	Ba	Sr	Ti	(Ba + Sr)/Ti
X=0	19.17(100%)*	0(0%)	19	1.009
X=0.25	14.50(72.5%)*	5.50(27.5%)*	19.5	1.025
X=0.5	8.42(41.2%)*	12.00(58.8%)*	19	1.075
X=0.75	4.6 (20.4%)*	18.00(79.6%)*	21	1.076
X=1	0(0%)*	23.44(100%)*	21.52	1.089

\*( ): Ba, Sr Occupation % in A Site

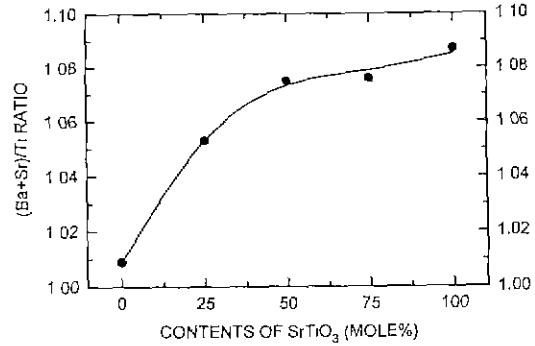


**Fig. 6.** RBS analysis of  $(BaSr)TiO_3$  thin films deposited on ITO-coated glass substrate at 550°C.

때까지 박막의 Sr 원소의 구성량이 많음으로부터 알 수 있듯이 Sr 원소가 박막내에 많이 포함되어 있기 때문인 것으로 결론 지워지며 타겟의  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  중의 Sr 원소가 Ba나 Ti 원소보다 sputtering rate가 크거나 혹은 sticking rate가 크기 때문으로 판단되지만 본 실험에서 정확한 원인을 규명하기는 힘들다.

#### 4. 결 론

ITO-coated glass 기판위에 550°C 의 기판온도에서 증착시킨  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  박막의 구조는  $SrTiO_3$  첨가량이 커짐에 따라 동일한 증착조건이었음에도 불구하고 각 조성마다 별개의 구조를 보인다. 따라서 동일한 양상의 산소 증성원자나 음이온에 의한 resputtering에 노출된 상태이므로 같은 구조를 보여야 한다는 Z. Surowiak 등의 결론과 다르며 오히려 높은 에너지를 함유한 산소 증성원자나 음이온의 충돌에 의해 야기된 박막의 내인성



**Fig. 7.** The variation of  $(Ba+Sr)/Ti$  ratio in  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  thin films deposited on ITO-coated glass substrate at 550°C as a function of  $SrTiO_3$  contents.

압축응력과 550°C 의 온도에서 증착후 냉각중에 걸리는 기판과 박막 사이의 열팽창계수 차이에 의해 발생하는 인장응력 및 외인성 압축응력(주로 상 변화에 의한 결정의 체적변화에 의해 발생됨)의 상호작용에 의한 구조의 배열의 변화로 설명되어진다. 이러한 설명은 350~550°C 의 기판온도에서 증착한 50 mole%  $SrTiO_3$ 가 첨가된  $(BaSr)TiO_3$  박막의 구조 변화에도 잘 적용되어지며 T. Nagatomo의 실험결과도 충분히 설명되어진다.

ITO-coated glass 기판위에 550°C 의 기판온도에서 증착시킨  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  박막의 조성은 1.009~1.089로 거의 stoichiometric하지만  $SrTiO_3$  첨가량이 커짐에 따라 편기성이 커지며 증착된 박막의 모양은 조성에 따라 커다란 변화를 보이지 않는다.

#### REFERENCES

1. K. Iijima, T. Terashima, K Yamamoto, K. Hirata, and Y. Bando. "Preparation of Ferroelectric  $BaTiO_3$  Thin Films by Activated Reactive Evaporation," *Appl. Phys. Lett.*, **56**(6), 527-529 (1990).
2. O. Michikami, and M. Asahi. "Epitaxial Growth of  $Sr_xTiO_y$  and Fabrication of  $EuBa_2Cu_3O_{7-\delta}/Sr_xTiO_y/Pb$  Tunnel Junctions," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(3), 466-471 (1991).
3. A. Okada, "Some Electrical and Optical Properties of Ferroelectric Lead-Zirconate-Lead Titanate Thin Films," *J. Appl. Phys.*, **48**(7), 2905-2909 (1977).
4. K. Iijima, Y. Tomita, R. Takayama, and I. Ueda, "Preparation of C-axis Oriented  $PbTiO_3$  Thin Films and Their Crystallographic, Dielectric, and Pyroelectric Properties," *J Appl. Phys.*, **60**(1), 361-367 (1986).

5. Y. Xu, C.J. Chen, R. Xu, and J.D. Mackenzie, "The Self-biased Heterojunction Effect of Ferroelectric Thin Film on Silicon Substrate," *J Appl. Phys.*, **67**(6), 2985-2991 (1990).
6. A.E. Feuersanger, A.K. Hagenlocher, and A.L. Solomon, "Preparation and Properties of Thin Barium Titanate Films," *J. Electrochem Soc.*, **111**(12), 1387-1391 (1964).
7. Z. Surowiak, Y.S. Nikitin, S.V. Biryukov, I.I. Golovko, V.M. Mukhortov, and V.P. Dudkevich, "The Growth Process and Certain Ferroelectric Properties of Heteroepitaxial  $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)\text{TiO}_3/\text{MgO}$  (001) Thin Films," *Thin Solid Films*, **208**, 76-86 (1992).
8. P.C. Van Buskirk, R. Gardiner, and P.S. Kirlin, "Microstructure of Thin Films Grown By Reduced-Pressure CVD," *MRS Symposium Proceeding*, 1991, Vol. 202, p. 235.
9. G.M. Davis, and G.C. Gower, "Epitaxial Growth of Thin Films of  $\text{BaTiO}_3$  using Eximer Laser Ablation," *Appl. Phys Lett.*, **55**(2), 112-114 (1989).
10. G. Yi, Z. Wu, and M. Sayer, "Preparation of  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  Thin Films by Sol Gel Processing: Electrical, Optical, and Electro-optic Properties," *J Appl. Phys.*, **64**(5), 2717-2724 (1988).
11. M. Yoshimura, S. Yoo, M. Hayashi, and N. Ishizawa, "Preparation of  $\text{BaTiO}_3$  Thin Film by Hydrothermal Electrochemical Method," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L 2007-2009 (1990).
12. D.S. Campbell: *Active and Passive Thin Film Devices*, ed. T.J. Coutts (Academic Press, London, 1978) Chap. 4, p. 154.
13. D.J. McClure, and J.R. Crue, "Characterization of Amorphous Barium Titanate Films Prepared by rf Sputtering," *J Vac. Sci. & Technol.*, **16**(2), 311-314 (1979).
14. M.H. Francombe, and S.V. Krishnaswamy, "Growth and Properties of Piezoelectric and Ferroelectric Films," *J Vac. Sci. & Technol.*, **A8**(3), 1382-1390 (1990).
15. P.M. Alt, "Thin-film Electroluminescent Displays: Device Characteristics and Performance," *Proc. SID*, **25**, 123-137 (1984).
16. H. Adachi, Y. Mitsuya, O. Yamazaki, and K. Wasa, "Ferroelectric  $(\text{Pb}, \text{La})(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  Epitaxial Thin Films on Sapphire grown by rf-planar Magnetron Sputtering," *J Appl. Phys.*, **60**(2), 736-741 (1986).
17. C.K. Jen, C. Neron, G. Yi, M. Sayer, M. Castronugay, and J.D.N. Cheeke, "Acoustic Lenses Empolying PZT Thin Film Transducers." *Mat. Sci. & Eng.*, **A22**, 21-25 (1989).
18. *스펙트럼技術 和佐清孝 早川茂 著*.
19. T. Nagatomo, T. Kosaka, S. Omori, and O. Omoto, "Fabrication of  $\text{BaTiO}_3$  Films by Planar-magnetron Sputtering," *Ferroelectrics*, **37**, 681-684 (1981).
20. Z. Surowiak, A.M. Margolin, I.N. Zakharochenoko, and S.V. Biryukov, "The Influence of Structure on the Piezoelectric properties of  $\text{BaTiO}_3$  and  $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$  Thin Films with a Diffuse Phase Transition," *Thin Solid Films*, **176**, 227-246 (1989).
21. K. Tominaga, S. Iwamura, Y. Shitani, and O. Tada, "Energy Analysis of High-Energy Neutral Atoms in the Sputtering of ZnO and  $\text{BaTiO}_3$ ," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **21**(5), 688-695 (1982).
22. I.J. Cuomo, J.M.E. Harper, C.R. Guarnieri, D.S. Yee, L.J. Attanasio, J. Angilelo, and C.T. Wu, "Modification of Niobium Film Stress by Low-energy Ion Bombardment during Deposition," *J. Vac. Sci. & Technol.*, **20**(3), 349-354 (1982).
23. S.B. Desu, "Stresses in Ferroelectric Thin Films," *MRS Symposium Proceeding*, 1990, Vol. 200, p. 199.
24. D.W. Hoffman, and J.A. Thornton, "Internal Stresses in Cr, Mo, Ta, and Pt Films Deposited by Sputtering from a Planar Magnetron Sources," *J Vac. Sci. & Technology*, **20**(3), 355-358 (1982).
25. S. Matsubara, S. Miura, Y. Miyasaka, and N. Shohata, "Preparation of Epitaxial  $\text{ABO}_3$  Perovskite-type Oxide Thin Films on a  $(100)\text{MgAl}_2\text{O}_4/\text{Si}$  Substrate," *J. Appl. Phys.*, **66**(12), 5826-5832 (1989).
26. L.P. Cook, M.D. Vaudin, P.K. Schenck, W. Wong-ng, C.K. Chiang, and S.P. Brody, "Microstructural Changes during Processing of Laser Deposited  $\text{BaTiO}_3$  and PZT Thin Films," *MRS Symposium Proceeding*, 1991, Vol. 202, p. 241.
27. *Ferroelectric and Related Substances a Oxides*, edited by K.H. Hellwege, and A.M. Hellwege, Springer-Verlage Heidelberg New York, 1981.
28. G. Artl, D. Hennings, and G. de With, "Dielectric of Fine-grained Barium Titanate Ceramics," *J Appl. Phys.*, **59**(4), 1619-1625 (1985).
29. K. Fujimoto, Y. Kobaashi, and K. Kubata, "Growth of  $\text{BaTiO}_3\text{-SrTiO}_3$  Thin Films by R.F Magnetron Sputtering," *Thin Solid Films*, **169**, 249-256 (1989).
30. R.L. Weiher, and R.P. Ley, "Thermal Expansion of Indium Oxide," *J. Appl. Phys.*, **34**, 1833-1834 (1963).
31. E.N. Bunting, G.R. Shelton, and A.S. Creamer, "Properties of Barium-Strontium Titanate Dielectrics," *J. Am Ceram Soc.*, **30**(4), 114-125 (1947).