

Rf Magnetron Sputtering 방법에 의하여 제조된 (BaSr)TiO₃ 박막의 구조적, 광학적 특성 고찰

김태송 · 오명환* · 김종희†
†한국과학기술원 무기재료공학과
*한국과학기술연구원 이공학연구단
(1993. 4. 10. 접수)

The Characterization of Structural and Optical Properties for rf Magnetron Sputtered (BaSr)TiO₃ Thin Film

Tae-Song Kim, Myung-Hwan Oh* and Chong-Hee Kim†

†Department of Ceramic Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejeon, 305-701, Korea

*Division of Applied Science and Engineering, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791, Korea
(Received Apr. 10, 1993)

요약 : ITO coated glass, bare glass, 그리고 (100)Si 기판 위에 증착된 (BaSr)TiO₃ 박막의 구조는 기판의 종류에 관계없이 변하지 않았으나 결정성은 다결정 ITO층과 (100)Si 기판에 있어서 증대되었다. ITO coated glass 기판 위에 증착된 (BaSr)TiO₃ 박막의 조성은 거의 화학양론적으로 일치하였으며 ((Ba+Sr)/Ti=1.08~1.09) 증착 중 상당히 치밀하고 균질하였다. 그러나 증착온도가 증가함에 따라 성장된 박막과 ITO층 사이에, 그리고 ITO층과 base glass 사이에 확산이 보다 심화되었다. ITO coated glass 기판 위에 증착된 (BaSr)TiO₃ 박막은 상당히 투명하였으며(투과율 약 80%) 굴절률(n_f)은 기판온도의 증가에 따라 2.138~2.286이었다.

Abstract : The structure of (BaSr)TiO₃ thin film deposited on ITO coated glass, bare glass and (100) Si substrates was not changed, but the crystallinity was improved by the polycrystalline ITO layer and (100) Si substrate. The composition of (BaSr)TiO₃ thin film deposited on ITO coated glass was nearly stoichiometric ((Ba+Sr)/Ti=1.08~1.09) and very uniform through all deposition process. But as the deposition temperature increases, the interdiffusion between grown thin film and ITO layer and between ITO layer and base glass is severer. (BaSr)TiO₃ thin film deposited on ITO coated glass substrate was highly transparent. The refractive index(n_f) of (BaSr)TiO₃ thin film deposited on ITO coated glass was 2.138~2.286 as a function of substrate temperature.

Key Words : ITO coated glass, (BaSr)TiO₃.

1. 서론

페로브스카이트 재료는 우수한 전기적 특성과 광학적 특성 때문에 bulk 상태에서 뿐 아니라 박막의 형태로 thermister¹, high k capacitor^{2,3}, FET-nonvolatile memory⁴, high frequency transducer⁵ 등으로의 응용을 위한 연구가 지속적으로 수행되어 오고 있다. 이들 페로브스카이트 재료의 박막화를 위한 방법으로 vacuum evaporatin⁶, sputtering⁷, CVD⁸, sol-gel process⁹, laser ablation¹⁰, hydrothermal process¹¹ 등이 사용되어지며 각각의 공정들의 장·단점을 고려하여 박막화의 연구에 이용하고 있다.

BaTiO₃와 SrTiO₃는 이러한 페로브스카이트 구조를 갖는 대표적인 산화물로서 BaTiO₃는 bulk 상태에서 가장 잘 알려진 유전체이며 유전율이 높아 범용소자로서 널리 연구되어 왔고 SrTiO₃는 페로브스카이트 재료를 갖는 재료 중에서 가장 안정된 산화물로서 전기적 특성에 있어서도 압전 효과에 의한 왜곡이 없는 등 안정되어 고주파 재료로서 응용된다.^{12,13} 이들 BaTiO₃와 SrTiO₃를 50mole%씩 혼합한 고용체인 (BaSr)TiO₃는 두 재료의 장점을 가질 것으로 기대되는 재료로서 bulk 상태에서는 cubic 구조를 유지하는 것으로 알려져 있다.¹⁴

본 연구에서는 rf magnetron sputtering 방법을 사용하여 (BaSr)TiO₃ 박막을 투명전도체인 Indium Tin Oxide(ITO) 박막이 입혀진 glass, bare glass, silicon (100) wafer 위에 증착시켜 박막의 구조적 변화를 관찰하고 ITO coated glass 위에 증착된 박막의 조성 변화 및 ITO와 증착 박막 사이의 계면 관찰, 그리고 (BaSr)TiO₃ 박막의 광학적 특성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에서 (BaSr)TiO₃ 박막을 입히기 위한 방법으로 rf magnetron sputtering system을 사용하였으며, 가압 소결방법으로 만든 50mole% BaTiO₃와 50mole% SrTiO₃로 구성된 혼합 solid solution target을 사용하여 증착시켰다. Target의 크기는 두께가 1/4 inch였고 직경 4inch였다. 증착시키기 전에 chamber 내부 압력은 1×10^{-6} torr가 되도록 mechanical pump와 liquid nitrogen cold trap이 부착된 diffusion

pump를 사용하여 진공을 유지시킨 후 mass flow controller(MFC)를 사용하여 1×10^{-2} torr의 압력이 되도록 80:20의 비율로 argon gas와 oxygen gas를 흘려 보냈다.

사용된 기판은 상업적으로 판매되는 Indium Tin Oxide(ITO)가 입혀진 전도성 유리(HOYA NA-45) 기판, HOYA NA-45 ITO coated glass와 thermal property들이 비슷한 Corning 7059 glass, 그리고 (100) silicon wafer이었고, 이때 전도성 유리기판의 면저항(sheet resistance)은 $20 \Omega/\text{sq}$ 였다. 이들 기판은 증착시키기 이전에 methanol, acetone 등 유기용매로 초음파 세척기를 사용하여 교대로 세척한 후 deionized water로 철저히 rinsing하고 고순도 질소를 사용하여 물기를 불어 낸 후 건조 사용하였다. 증착 중 기판온도를 350°C~550°C까지 변화하였으며 이때 1시간 동안 증착시킨 박막의 두께는 4400~5300Å였다. 증착 중 사용된 이들 증착조건은 Table 1에 나타나 있다. ITO coated glass 기판, 유리기판, (100) Si 기판 위에 증착된 박막들의 구조적 특성변화를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM)과 X-ray 회절분석기(XRD)를 사용하여 측정하였다. 증착 중 박막의 균질성 및 증착온도에 따른 ITO coated glass 기판과 증착된 박막 사이의 interface를 관찰하기 위하여 secondary ion mass spectroscopy(SIMS)를 사용하여 depth profile 분석을 하였다. 광학적 투과도(optical transmittance)는 $0.2 \mu\text{m} \sim 0.8 \mu\text{m}$ 파장 사이에서 spectrophotometer를 사용하여 측정하였다.

Table 1. Summary of sputtering conditions for preparation of (BaSr)TiO₃ 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 ₂ (20%)
Gas pressure	1×10^{-2} torr
Deposition rate	4400Å/hr ~ 5300Å/hr

3. 결과 및 고찰

3. 1. (BaSr)TiO₃ 박막의 구조

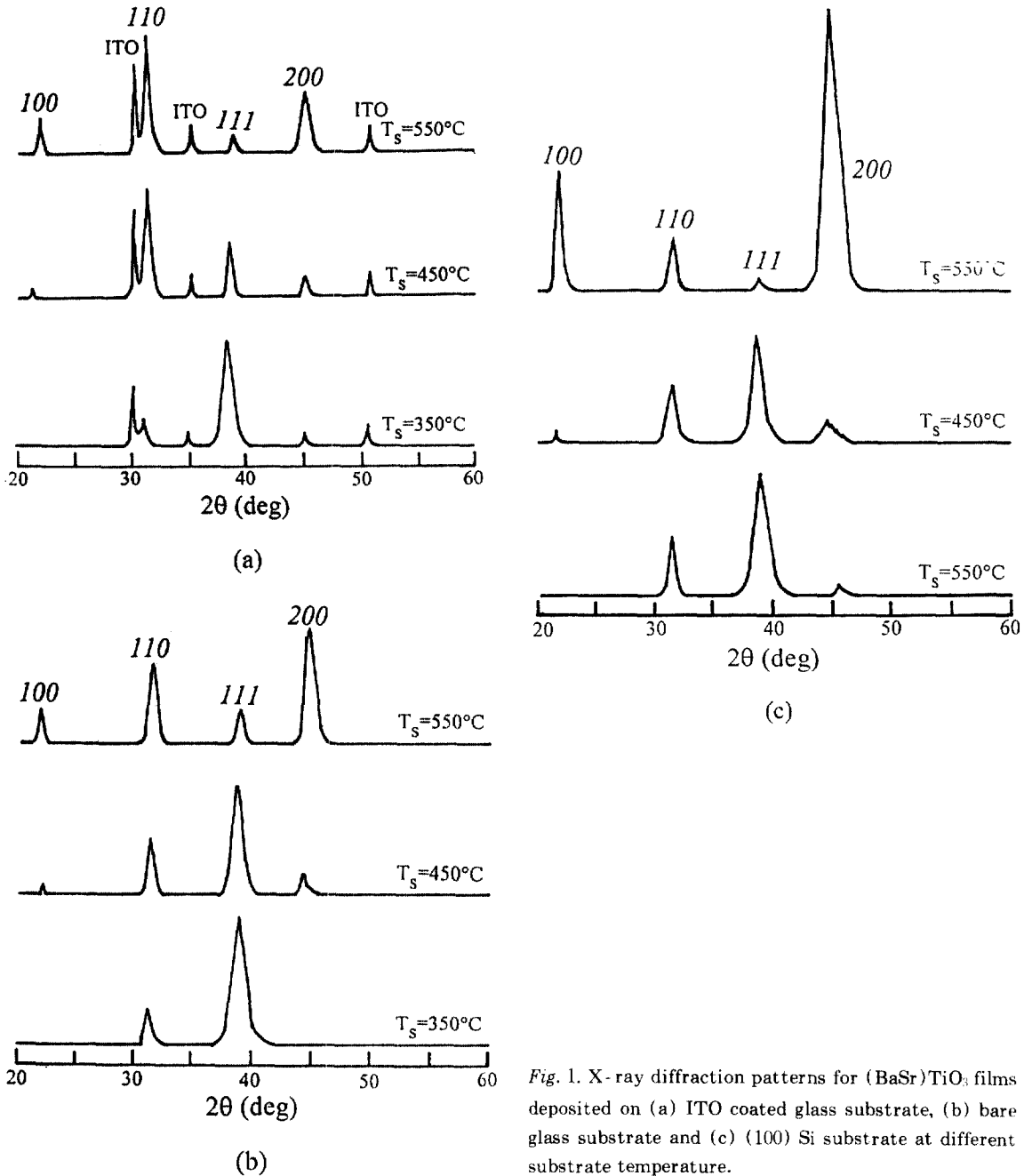


Fig. 1. X-ray diffraction patterns for (BaSr)TiO₃ films deposited on (a) ITO coated glass substrate, (b) bare glass substrate and (c) (100) Si substrate at different substrate temperature.

각각의 기판 위에 증착 온도에 따라 박막의 결정상 (crystalline phase)이나 방향성(orientation)이 어떻게 변하는지 조사하기 위하여 Cu anode를 가지고 있는 Rigaku X-ray diffractometer를 사용하여 XRD 분석방법에 의해 박막의 결정학적 구조가 분석 비교되

어졌다. Fig. 1(a)~(c)는 350°C, 450°C, 550°C의 증착 온도에 따라 ITO coated glass 기판, bare glass 기판, (100) Si 기판 위에 증착된 박막의 XRD pattern들을 나타낸 것이다. 그림에 나타낸 바와 같이 각각의 기판 위에 증착된 (BaSr)TiO₃ 박막은 {100} peak의 분리가

나타나지 않았으며 이것은 50mole% BaTiO₃~50mole% SrTiO₃ 혼합 고용체의 결정구조가 cubic이라는 보고와 일치한다.¹⁴ 3개의 기판 위에 증착된 박막 모두 350℃의 기판 온도에서 111 peak의 preferred orientation을 보인다. 증착온도가 증가함에 따라 111 peak는 점점 사라지며 100 peak의 배향성이 커진다. 이러한 양상은 ITO coated glass 기판, bare glass 기판, (100) Si 기판 모두에 대하여 같은 양상을 보여, 기판이 기판의 종류에 따라 peak의 intensity의 차이는 있지만 증착된 막의 구조에 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 111 방향의 preferred orientation을 갖는 다결정의 ITO층이나 유리와 마찬가지로 단결정 (100) silicon wafer가 증착된 박막의 구조에 영향을 미치지 않음은 silicon wafer 위에 증착 중 형성되거나 혹은 처음부터 형성되어 있던 native oxide의 영향 때문으로 여겨진다.^{15,16} 이처럼 epitaxial한 박막을 형성시키는 oxide 단결정 기판(i.e. MgO¹⁷, LiF¹⁸, SrTiO₃¹⁹, spinel²⁰ 단결정 등)과는 달리 기판의 영향이 없이 박막의 구조가 거의 일정하다는 것은 다결정이나 비정질 또는 oxide층이 입혀진 silicon wafer 기판의 경우 박막의 결정구조가 증착 중 조건, 즉 기판온도, sputtering pressure, 기판과 target 사이의 거리 등에 따라 결정된다고 결론지워진다.

Fig. 2(a)~(c)는 ITO coated glass, bare glass, (100) Si의 3 가지 기판 위에 증착된 박막의 표면을 주사전자현미경으로 찍은 것으로, 모두 상당히 치밀한 구조를 보인다. 그러나 ITO coated glass 위에 증착된 박막은 bare glass 위에 증착된 박막보다 morphology가 크고 거칠다. 이것은 같은 유리 위에 입혀진 ITO층이 박막의 결정성을 향상시킨 결과를 보여 주는 것으로 PZT 등에 대하여 보고된 결과와 일치한다.^{21,22} 이러한 결정성의 증가는 (100) Si 기판 위에 증착된 박막의 경우 더욱 뛰어나다. 이러한 결과는 비정질 기판이나, 다결정 기판, 그리고 (100) Si 기판이 증착된 (BaSr)TiO₃ 박막의 결정구조에는 영향을 미치지 않지만 결정성의 정도에는 영향을 미침을 보여 주는 것으로 비정질 기판보다 어느 정도 결정성을 보유한 기판일수록 박막의 결정성을 증대시키는 것으로 여겨진다.

3. 2. (BaSr)TiO₃ 박막의 조성

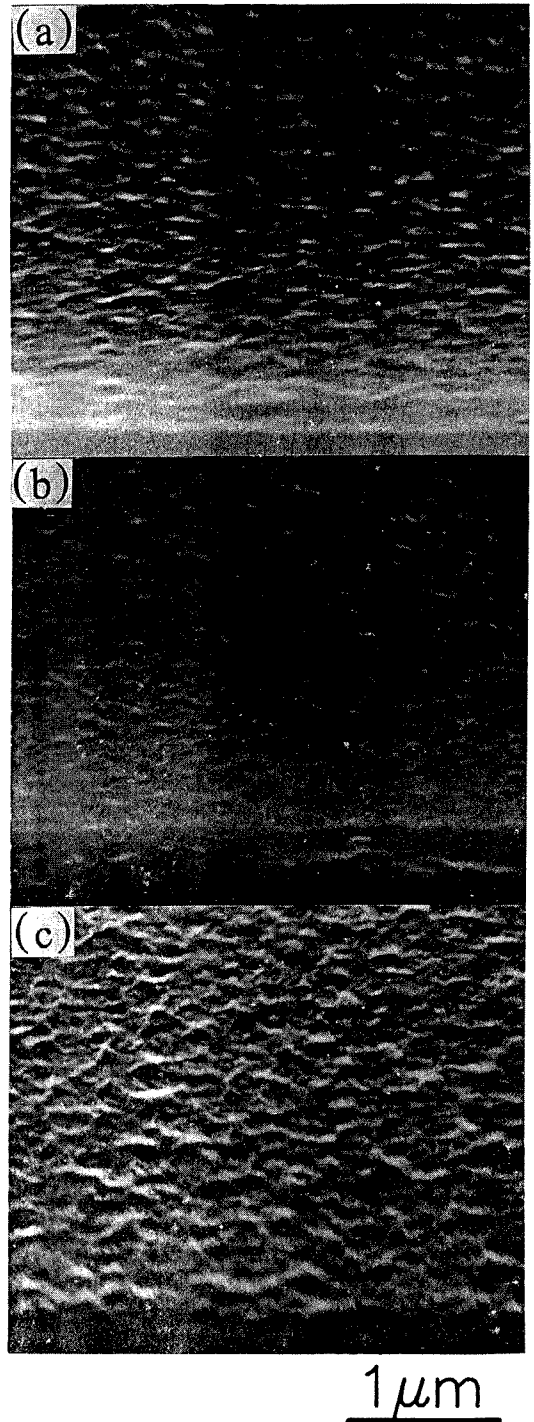


Fig. 2. SEM micrographs on the tilted surfaces of (BaSr)TiO₃ films deposited on (a) ITO coated glass substrate, (b) bare glass substrate and (c) (100) Si at 550℃.

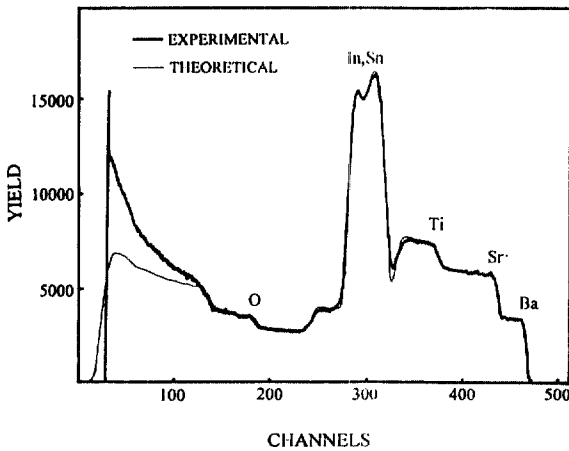


Fig. 3. RBS Analysis of (BaSr)TiO₃ films deposited on ITO coated glass substrate at 550°C.

증착온도의 변화에 따라 조성 변화를 조사하기 위하여 350°C와 550°C에 ITO coated glass 기판 위에 증착된 (BaSr)TiO₃ 박막에 대한 조성을 Rutherford backscattering spectrometry(RBS) 장치를 이용하여 측정하였다. Fig. 3은 550°C에 증착된 (BaSr)TiO₃ 박막에 대한 2MeV He⁺⁺을 이용한 RBS 측정결과를 나타낸 것이다. 두꺼운 선이 RBS simulation 프로그램으로부터 얻어진 이론값들(가는 선)에 대한 fitting값들로 Ba-Sr-Ti-O/O-In-Sn/O-Si-Al-Ba의 layered 구조에 대한 이론값과 실험값에 있어서 거의 일치된 모습을 보여 주고 있다. 이와 같은 방법으로 측정된 350°C와 550°C에 증착된 (BaSr)TiO₃ 박막의 조성이 Table 2에 나타나 있다. ABO₃ 구조와 A와 B 위치의 원자구성 비(Ba+Sr)/Ti는 350°C와 550°C 각각의 기판 온도에 대하여 1.09 및 1.08로 거의 일치된 값을 보여 증착온도에 무관함을 알 수 있다. 이러한 결과는 PZT, PbTiO₃ 박막 등과는 대조적으로 증착온도에 따라 박막의 조성이 변하지 않는다는 BaTiO₃ 박막에 대한 보고와 일치한다.²⁰ 이처럼 박막의 화학양론적인 조성비는 거의 일치하지만 A 위치의 구성원소인 Ba와 Sr의 비는 target 내의 A 위치의 조성비 Ba:Sr가 50:50이었는데도 불구하고 550°C에 증착된 박막의 경우 Ba:Sr 비는 약 49:51로 심한 차이를 보였다. 이러한 심한 차이는 target으로부터 구성원소가 떨어져 나오는 속도

Table 2. The composition of (BaSr)TiO₃ thin film deposited on ITO coated glass substrate

Sub. Temp.	Atomic Percent			Atomic Ratio (Ba+Sr)/Ti
	Ba	Sr	Ti	
350°C	8.75	12	19	1.09
550°C	8.42	12	19	1.08

의 차이나 혹은 떨어져 나온 성분이 기판에 달라 붙는 효율에 의하여 기인한 것으로 여겨지지만 그 원인을 판별하기는 어렵다.

증착 중 조성균질성과 ITO coated glass 기판과 박막 사이의 interface 부분, 그리고 ITO층과 glass 기판 사이의 조성 변동 상황을 조사하기 위하여 350°C와 550°C에 증착된 박막에 대해 secondary ion mass spectroscopy(SIMS)를 사용하여 조성의 depth profile을 측정하였다(Fig. 4(a), (b)). 측정하는 동안 발생하는 charging 문제를 조절하기 위하여 산소 이온을 주사하였으나 base glass 부분에서는 산소 이온의 주사에 의하여 조절이 불가능하였으므로 depth profile 측정을 더 이상 수행할 수 없었다. Fig. 4(a), (b)에서 보여지듯이 350°C와 550°C의 증착 온도 모두에서 박막의 구성성분인 Ba, Sr, Ti, O 원소들이 균질하게 분포하고 있어 증착 온도에 관계없이 안정되게 증착됨을 알 수 있다. 그러나 (BaSr)TiO₃ 박막과 ITO층 사이의 계면 부분에서는 증착온도 550°C의 경우보다 350°C의 경우 구성 성분 Ba, Sr, Ti의 profile이 보다 급격히 떨어지며, 그리고 In profile은 interface라 여겨지는 Sr profile과 In profile이 교차하는 점으로부터 (BaSr)TiO₃ 박막쪽으로 550°C의 경우보다 심하게 확산되어 들어왔음을 관찰할 수 있고 이것은 ITO층 영역에 있어서 In profile의 폭의 증가(약 400Å)로 확인되어진다. 이러한 결과들은 명확히 기판온도가 증가함에 따라 증착된 박막과 ITO층 사이에 상호 확산이 보다 심해진다는 것을 보여 주는 것이다. 다른 하나의 기판에 있어서의 문제는 ITO층과 base glass 사이의 glass 내의 Ba, Si 원소의 ITO층으로의 확산이다. ITO층 내에서 Ba profile이 감소하다가 glass로부터의 확산에 의해 다시 증가하는 깊이는 550°C의 경우보다 350°C의 경우 훨씬 깊으며 Si profile은 훨씬 얇다. 이러한 결과는 기판온

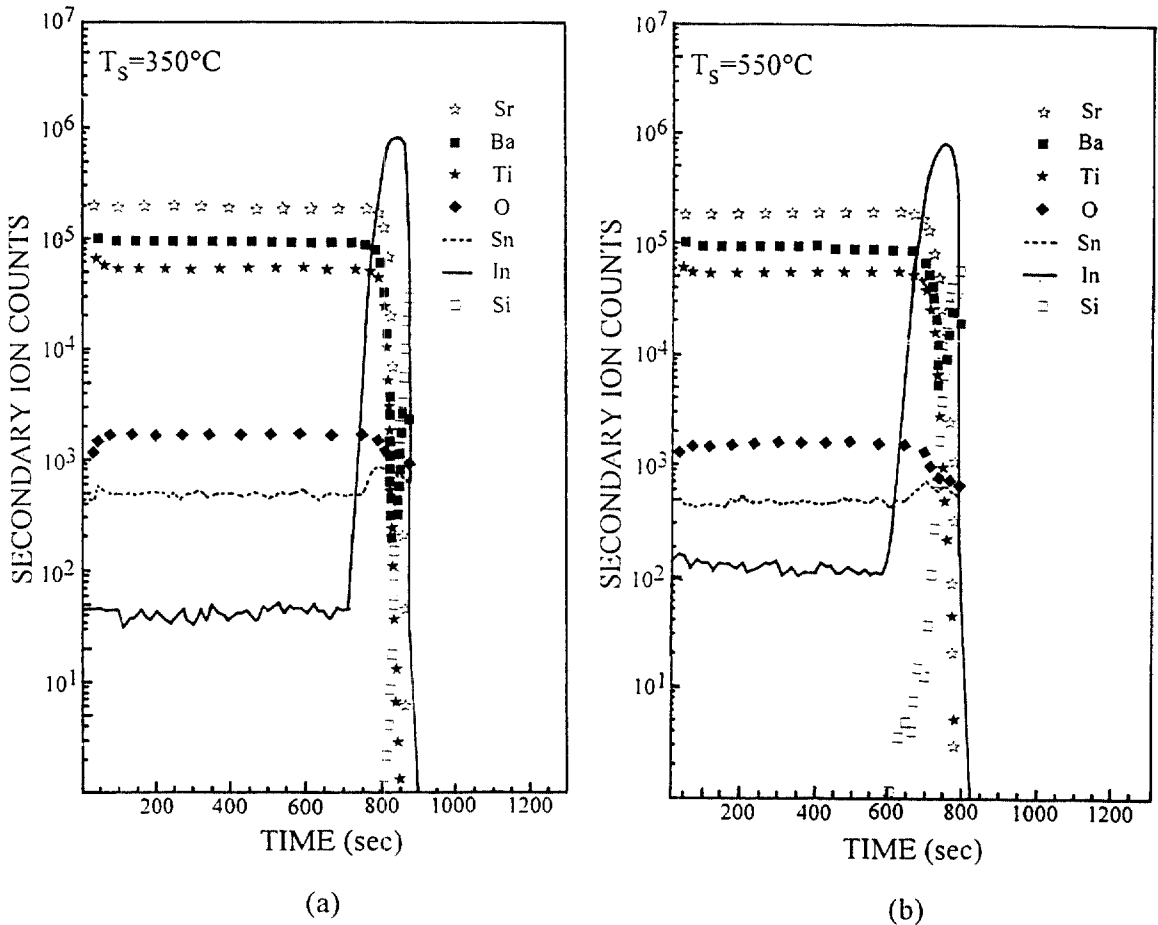


Fig. 4. SIMS depth profile of $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$ films deposited on ITO coated glass substrate at (a) 350°C and (b) 550°C .

도의 증가에 따라 base glass로부터의 확산이라는 또 하나의 문제가 있음을 보여 주며 아마도 이러한 ITO 층과 base glass 사이의 상호확산에 의하여 전극으로서의 ITO층의 저항이 기판온도의 증가에 따라 증가하게 되는 원인의 하나가 아닌가 생각되어진다.

3. 3. $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$ 박막의 광학적 특성

광투과도(optical transmittance)가 Beckman du-7 spectrophotometer를 사용하여 $0.2\mu\text{m} \sim 0.8\mu\text{m}$ 의 파장 범위에서 측정되어졌다. ITO coated glass 기판 위에 나 또는 bare glass 기판 위에 증착된 $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$ 박막 모두 투명하였으며 증착온도에 따라 두 기판에 증착된 박막에 있어서 커다란 차이는 없었다. Fig. 5(a),

(b)는 ITO coated glass 기판과 그 기판 위에 550°C 의 증착온도에서 증착시킨 $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$ 박막에 대한 transmittance spectrum을 나타낸 것이다. ITO coated glass 기판 위에 증착된 $(\text{BaSr})\text{TiO}_3$ 박막의 투과도는 약 80% 정도로 ITO coated glass 기판 자체의 투과도인 90% 정도보다 작지만, 대체로 투명함을 보여 주며 threshold wavelength는 보다 큰 값으로 이동된 $0.32\mu\text{m}$ 의 threshold wavelength를 갖는다.

$(\text{BaSr})\text{TiO}_3$ 박막의 굴절률이 J. C. Manifacier 등에 의하여 보고된 방법에 의하여 계산되어졌다. 589.3nm 파장에서의 계산되어진 굴절률값이 Fig. 6에 보여져 있다.²³ 굴절률은 증착온도가 증가함에 따라 증가하여 350°C , 450°C , 550°C 각각에 대하여 2.138, 2.272, 2.286

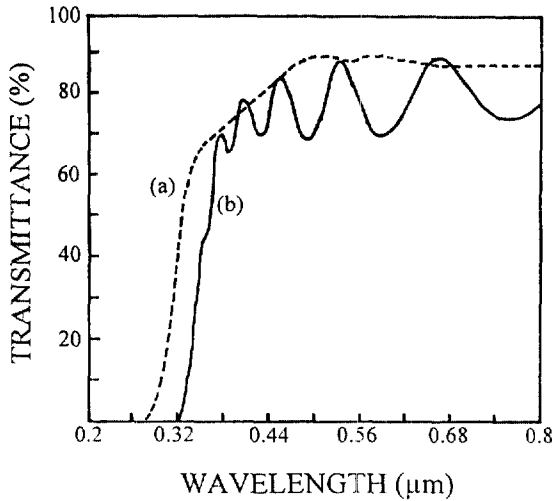


Fig. 5. Optical transmittances as a function of wavelength for (a) ITO coated glass itself and (b) (BaSr)TiO₃ film deposited on ITO coated substrate at 550°C.

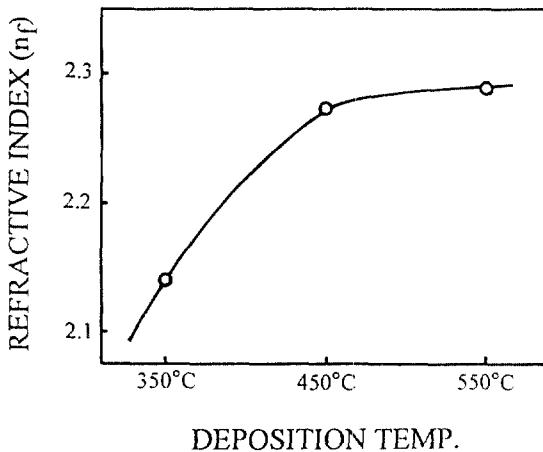


Fig. 6. Refractive index (n_f) variation of (BaSr)TiO₃ films as a function of deposition temperature.

였다. 이들 굴절률은 350°C와 450°C 사이에서 급격히 증가하며 아마도 이것은 450°C의 증착온도가 박막이 치밀화되는 시작점을 의미하는 것이 아닌가 판단된다. 단결정 (BaSr)TiO₃의 굴절률은 보고된 바 없지만 참고로 BaTiO₃와 SrTiO₃ 단결정의 굴절률은 589.3nm에서 2.368과 2.41로 보고되고 있다.^{24,25}

4. 결론

Rf magnetron sputtering 방법에 의해 ITO coated glass 기판, bare glass 기판, 그리고 (100) Si 기판 위에 증착된 (BaSr)TiO₃ 박막의 구조는 기판에 따라 intensity의 차이는 있었지만 변화가 없었으며 증착된 박막의 결정성은 다결정 ITO층과 (100) Si 기판에 의하여 증대되었다. 박막의 조성은 거의 stoichiometric ((Ba+Sr)/Ti=1.08~1.09)하였으며 증착 중 거의 균질한 조성 변화를 보였다. 그러나 증착된 박막과 ITO 계면, 그리고 ITO층과 base glass 사이의 상호 확산이 증착온도의 증가에 따라 심화되었다. ITO coated glass 기판 위에 증착된 박막은 상당히 투명하였으며 증착온도에 따라 (BaSr)TiO₃ 박막의 굴절률은 2.138~2.286이었다.

참고문헌

1. D. S. Campbell, "Active and Passive Thin film Devices," p.154 T. J. Coutts, Ed., Academic Press, London, 1978.
2. P. J. Harrop and D. S. Campbell, *Thin Solid Films*, **2**, 273(1968).
3. D. J. McClure and J. R. Crue, *J. Vac. Sci. & Technol.*, **16**, 311(1979).
4. H. Adachi, Y. Mitsuya, O. Yamazaki and K. Wasa, *Appl. Phys.*, **30**, 736(1986).
5. H. Jaffe, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED-16**, 557 (1969).
6. E. K. Muller, B. J. Nicholson, M. U. Francombe and G. L. E. Turner, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 969(1963).
7. Z. Surowiak, A. M. Margolin, I. N. Zakharochenoko and S. V. Biryukov, *Thin Solid Films*, **176**, 227(1989).
8. P. C. Van Buskirk, R. Gardiner and P. S. Kirilin, MRS Symposium Proceeding, Vol. 202, p.235, 1990.
9. Y. Xu, C. J. Chen, R. Xu and J. D. Mackenzie, *J. Appl. Phys.*, **67**, 2985(1990).
10. G. M. Davis and G. C. Gower, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 112(1989).
11. M. Yoshimura, S. Yoo, M. Hayashi and N. Ishizawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, L2007(1990).
12. J. P. Bonsak, *Ceramic Bulletin*, **50**, 488(1931).
13. J. A. Linz, *Phys. Rev.*, **91**, 753(1953).
14. J. A. Basmajian, and R. C. Devries, *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**, 373(1957).

15. H. Mori and H. Ishiwara, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**, 446(1991).
16. C. A. T. Saloma and E. Siciana, *J. Vac. Sci. & Technol.*, **9**, 91(1972).
17. Z. Surowiak, Y. S. Nikitin, S. V. Biryukov, I. I. Kolokov, V. M. Mukhortov and V. P. Dudkevich, *Thin Solid Films*, **208**, 76(1972).
18. G. M. Davis and M. C. Gawer, *Appl. Phys. Lett.*, **55**, 112(1989).
19. K. Fujimoto, Y. Kobaashi and K. Kubata, *Thin Solid Films*, **169**, 249(1989).
20. S. Matsubara, S. Miura, Y. Miyasaka and N. Shohata, *J. Appl. Phys.*, **66**, 5826(1989).
21. K. Sreenivas, M. Sayer, T. Lauren, J. L. Whitton, R. Pascual, D. J. Jhonson, D. T. Amm, G. I. Sproule, D. F. Mitchell, M. J. Graham, S. C. Gujrathi and K. Oxorn, *MRS Symposium Proceeding*, Vol. 200, p. 225, 1990.
22. S. B. Krupanidhi, N. Maffei, M. Sayer and K. El-Assal, *J. Appl. Phys.*, **54**, 6601(1983).
23. J. C. Manificier, J. Gasiot and J. P. Fillard, *J. Phys. E*, **9**, 1002(1976).
24. W. N. Lawless and R. C. Devies, *J. Appl. Phys.*, **35**, 2638(1964).
25. W. L. Bond, *J. Appl. Phys.*, **36**, 1674(1965).