

## Off-Axis RF Magnetron Sputtering 방법에 의한 $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ 박막의 제조

신 진\* · 한택상 · 김영환 · 이재준 · 박순자\* · 오명환 · 최상삼

한국과학기술연구원 정보전자연구부

\*서울대학교 무기재료공학과

(1994년 4월 27일 접수)

### Preparation of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ Thin Films by Off-Axis RF Magnetron Sputtering

Jin Shin\*, Taek-Sang Hahn, Young-Hwan Kim, Jae-Jun Lee,  
Soon-Ja Park\*, Myung-Hwan Oh and Sang-Sam Choi

Division of Electronics and Information Technology,  
Korea Institute of Science and Technology

\*Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

(Received April 27, 1994)

#### 요 약

Off-axis rf magnetron sputtering 방법으로 Si 기판에 완충층을 증착하지 않고 직접  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  박막을 제조하였다.  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  stoichiometric 타겟을 사용하여 기판온도를 변화시키며 박막을 제조한 결과, 600°C 까지는 (110) 회절선의 상대강도가 증가하였으며, 기판온도 650°C 이상에서 우선배향성이 (110)에서 (*h*00)으로 변화하였다. 증착된 모두 박막은 100 nm 미만의 미세한 결정립이 주상으로 성장하였고, 스퍼터링 압력이 감소할수록 기판온도가 높아질수록 결정립의 크기가 증가하였다. AES 깊이분석 결과 기판온도 650°C 까지 제면반응층의 확산은 두드러지지 않았다. 유전율은 기판온도 600°C 에서 최대를 보였고, 누설전류는 기판온도의 증가에 따라 증가하는 현상을 보였는데, 이는 결정입계에 존재하는 비정질상의 결정화에 기인하는 것으로 보여진다.

#### ABSTRACT

We have prepared  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  thin films on Si substrate without buffer layer. Deposition was carried out by off-axis rf magnetron sputtering method using  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  stoichiometric target. The substrate temperature was changed from 400°C to 700°C during deposition. As the substrate temperature increased, relative intensity of (110) peak increased up to 600°C, however preferred orientation changed from (110) to (*h*00) beyond 650°C of substrate temperature. Deposited films showed microstructures with fine grains whose diameters are less than 100 nm, and columnar structure was observed in the cross-sectional SEM micrograph. AES depth profile showed no significant diffusion at the interfacial reaction area. The effective dielectric constant of films showed maximum value at 600°C, and the leakage current increased with increasing substrate temperature, which may be ascribed to the crystallization of amorphous phases at grain boundary.

#### 1. 서 론

반도체 산업의 발전과 더불어, 점차 회로의 대응량, 고집적, 소형화를 위한 연구에 관심이 집중되고 있다.

이처럼 소자들의 집적도를 향상시키기 위해서는 기존의  $SiO_2$ 나  $Si_3N_4$  등의 유전물질을 대신할 새로운 재료의 개발이 필요하다. 특히 DRAM(Dynamic Random Access Memory)에 사용되는 캐패시터는 30 fF/ $\mu m^2$ 의 정전용량이 요구되며 DRAM 작동전압이 점차 낮아지면서 더욱 큰 정전용량이 요구된다.

\*현재 : 현대전자산업(주) 반도체연구소 근무

캐패시터의 정전용량은 유전박막의 두께 감소, 면적 증가, 고유전율 재료의 도입으로 증가시킬 수 있다. 그러나 기존의  $Si_2$ ,  $Si_3N_4$  등의 유전물질로는 64M DRAM 이상에서는 두께가 너무 얇아져서 누설전류의 증가에 의한 소자의 신뢰도가 저하되는 문제점이 있다. 캐패시터의 면적을 늘리는 방법으로는 treach구조, stacked cell구조<sup>1)</sup> 등의 3차원 구조가 연구되었으나 복잡한 공정과 소자구조 자체의 복잡성이 단점으로 지적되고 있다. 고유전율의 유전박막 재료로는  $BaTiO_3$ ,  $SrTiO_3$ , PZT, PLT, PLZT,  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  등의 페로프스카이트(perovskite) 구조물질을 들 수 있으며 이들 재료의 박막화에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 이 재료들 가운데  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ (BSTO)는  $BaTiO_3$ 와  $SrTiO_3$ 의 완전 고용체로서  $BaTiO_3$ 의 높은 유전율과  $SrTiO_3$ 의 구조적 안정성을 공유할 것으로 생각되는 재료이다. BSTO는  $SrTiO_3$ 의 첨가량이 증가할수록 녹는점은 증가하며<sup>2)</sup> 격자상수는  $BaTiO_3$ ( $a=3.994 \text{ \AA}$ ,  $c=4.038 \text{ \AA}$ )부터  $SrTiO_3$ ( $a=3.905 \text{ \AA}$ )까지 감소한다. 또한 순수한  $BaTiO_3$ 에  $SrTiO_3$ 가 첨가되면 Curie 온도가 하강하여 30 mol% 이상의  $SrTiO_3$ 가 첨가되면 상온에서 입방정으로 존재한다<sup>3)</sup>.

지금까지 Si를 기판으로 사용한 BSTO 박막 제조에 대한 연구의 경우 완충층을 사용한 경우가 대부분이었으나, 본 연구에서는 조성변화를 통한 BSTO 박막의 체계적인 연구에 앞서 완충층을 사용하지 않고 Si 단결정 위에  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  박막을 직접 증착하여 조성과 온도에 따른 증착특성과 유전율 및 누설전류를 조사하였다. 증착방법으로는 비교적 재현성과 신뢰성이 보장되는 RF 마그네트론 스퍼터링법을 사용했으며 제스퍼터링에 의한 조성의 변화를 방지하기 위해서 기판과 타겟트가 수직으로 배열된 off-axis 방법으로 사용하였다. 증착된 박막은 XRD, SEM을 통하여 구조적 특성 변화를 관찰하였고, WDS로 조성을 분석하였다. 유전율과 누설전류는 C-V와 I-V 등의 방법으로 측정하였으며 AES 깊이분석으로 계면을 관찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 박막의 제조

RF 마그네트론 스퍼터링 방법으로  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  박막을 증착하였다. 본 실험에 사용된 스퍼터링 장비는 기판과 스퍼터링건이 수직으로 배열된 off-axis 방법을 채택하고 있다. 이 방법은 고온초진도 박막의 증착시에 제스퍼터링에 의한 박막의 조성변화를 최소화하기 위하여 고안된 방법으로서 기판을 음이온 충돌 영역 밖에

위치시킴으로써 박막의 조성변화를 줄일 수 있다. 직경 2인치의 타겟트는 자체 제작하여 사용하였고 두개의 타겟트를 서로 마주보게 장치하여 동시에 스퍼터링 함으로써 박막두께의 균일성을 도모하였다. 기판의 가열은 저항가열식 heater를 사용했으며, K-type 열전대를 기판 바로 위에 위치시켜 증착중의 기판의 온도를 측정하였다. 플라즈마 생성 기체로는 아르곤과 산소를 사용했으며 2개의 MFC로 별도의 관을 통해 반응기로 공급하였다.

박막의 증착에 사용된 기판은 실리кон 집적회로의 연관성을 위하여 (100) 방향의 실리кон 웨이퍼를 절단하여 사용하였다. 비저항이  $1\sim 20 \Omega \cdot \text{cm}$ 인 p형 실리кон 웨이퍼를  $15 \times 10 \text{ mm}^2$ 의 크기로 잘라 TCE, acetone, 메탄올, 탈이온 증류수의 순으로 초음파 세척하고 10% 불산 수용액에 담가 기판 표면의  $SiO_2$ 막을 제거한 후 다시 탈이온 증류수로 초음파 세척하여 남은 불산을 제거한 다음 압축필터를 붙여 건조시킨 후 사용하였다.

반응기내의 셔텨터에 기판을 장착하고 진공펌프를 가동시켜 기초진공이  $4 \times 10^{-6}$  torr 이하가 된 후 순도 99.9999%의 UHP 아르곤과 순도 99.99% 산소를 80 : 20의 비율로 반응기내에 유입시켜  $10\sim 30$  mtorr의 작압압력에서 박막을 증착하였다. RF power 밀도는  $3 \text{ watt/cm}^2$ 으로 하였고, 기판의 셔터를 닫은 후 플라즈마를 발생시켜 타겟트 표면의 오염물질을 제거하기 위해 presputtering한 후 셔터를 열고 증착하였다. 기판온도가 박막의 성질에 미치는 영향을 고찰하기 위하여  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $550^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $650^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ 로 온도를 변화시켜 박막을 증착하고 구조적 전기적 물성변화를 관찰하였다. 급격한 냉각에 의한 열응력으로 박막이 손상되는 것을 방지하기 위하여 증착후 기판의 냉각속도는  $6^\circ\text{C/min}$ 로 서서히 냉각했으며, 냉각속도의 변화에 따른 효과를 배제하기 위하여 모든 시편에 대해 일정하게 적용하였다.

### 2.2. 박막의 물성측정

증착된 박막의 두께는 주사전자현미경(SEM)의 단면 촬영을 이용하여 측정하였다. 증착막의 상분석과 우선 배향성, 결정성의 확인을 위해 Phillips사의 X선 회절분석기(Cu-K $\alpha$  line 사용)를 사용하였다.

EPMA 분석 중 WDS를 행하여 박막의 조성을 분석하였으며, 표준 시편으로는  $BaTiO_3$ 와  $SrTiO_3$  단결정을 사용하였다(JEOL JXA-8600 사용). 박막의 표면 미세구조는 SEM을 사용하여 관찰하였고, 박막 구성입자들의 크기가  $1000 \text{ \AA}$  정도로 매우 작으므로 30,000배의 배율로 관찰하였다.

여러 기판온도에서 증착된 박막의 계면구조와 박막의

깊이에 따른 조성의 분포를 알아보기 위하여 AES(Auger Electron Spectroscopy)분석을 행하였다. Perkin-Elmer사의  $\phi$ -670 Scanning Auger Nanoprobe 장치를 이용하여 초기진공  $10^{-10}$  torr에서 10 kV의 beam voltage로 분석을 행하였다. 각 원소의 농도는  $dN(E)/dE$ 의 진폭을 이용해서 측정했으며, O는 511 eV의 KLL 천이에 의한 값, Ba는 584 eV의 MNN 천이에 의한 값, Sr은 1649 eV의 LMM 천이에 의한 값, Ti은 387 eV의 LMM 천이에 의한 값을 사용하였다. 깊이분석을 위해 10 kV의 전압으로 박막을 Ar 스퍼터링하여 식각하였다.

증착된 박막으로 MOS(metal-oxide-semiconductor)소자를 만들어 유전상수와 누설전류를 측정하였다. 기판의 뒷면을 10% 불산 수용액으로 부식시켜 증착층 생성되었을 SiO<sub>2</sub>를 제거하였으며, 알루미늄을 전자빔 증발법으로 증착하여 배면전극을 음(Ohmic)접합이 되게 하였다. 박막의 표면에는 지름 0.5 mm의 알루미늄 점전극을 상부전극으로 입혔다. 전압에 따른 정전용량 변화인 C-V특성은 HP4284A impedance analyzer로 측정하였다. 유전율은 C-V 결과로부터 식  $\epsilon_r = C \cdot d / \epsilon_0 \cdot A$ 에 의거하여 계산하였다. 누설전류를 측정하기 위한 I-V특성은 HP 4140B pA meter를 사용하여 조사하였고 이때 전압은 30 V까지 인가하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> 박막의 결정구조

자체 제작한 Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> stoichiometric 타겟트를 사용하여 기판온도를 400°C 부터 700°C 까지 변화시키며 박막을 증착하여 온도의 영향을 조사하였다. 스퍼터링 압력과 증착시간은 각각 20 mtorr, 2시간으로 고정하였다. 기판의 온도를 변화시키며 증착한 박막의 X선 회절 분석 결과는 Fig 1과 같다. 실험범위의 기판온도에서는 박막의 결정화가 모두 일어났으며 기판온도가 높아질수록 회절선의 강도가 증가하는 것으로 보아 결정성이 증가함을 알 수 있다. Fig.1은 상대강도의 비교를 쉽게 하기 위해 (110)회절선을 기준으로 규정화하여(normalized) 나타낸 그림이다. 400°C 에서 600°C 의 기판온도 범위에서는 기판의 온도가 높아지면서 (110)회절선의 상대강도가 증가하며 (111)회절선의 상대강도는 감소함을 알 수 있는데, 이러한 현상은 다른 연구자들의 보고와도 일치한다. T. Nagamoto<sup>4)</sup>와 C.J. Peng<sup>5)</sup> 등은 Pt 위에 증착시킨 BaTiO<sub>3</sub>와 Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>TiO<sub>3</sub>가 높은 기판온도에서 <110>우선방위를 나타낸다고 보고하였다. M.N. Kamalanathan<sup>6)</sup>과 Z.Q. Shi 등<sup>7)</sup>도 quartz와 Pd/Si 기판을 사용한

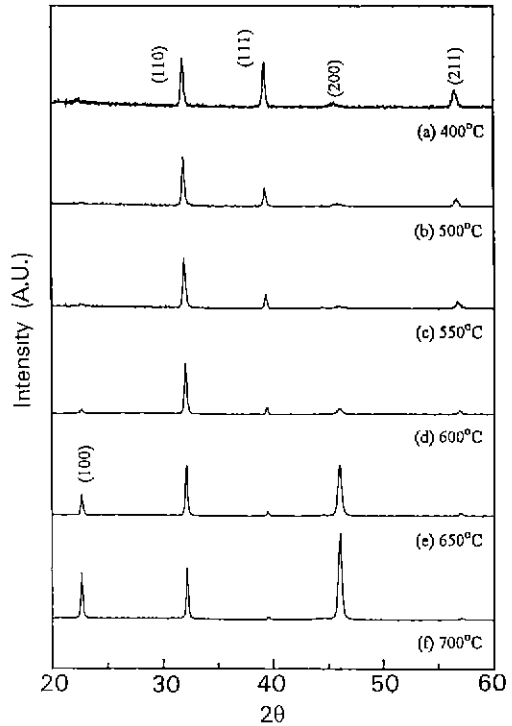


Fig. 1. XRD patterns of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films deposited at various substrate temperature: (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 550°C, (d) 600°C, (e) 650°C, and (f) 700°C.

실험에서 유사한 결과를 보고하였다. Lee 등<sup>8)</sup>은 BaTiO<sub>3</sub>의 증착실험을 통하여 (110)면이 Ba와 Ti의 두 양이온이 공존하는 유일한 면이므로 원자들이 제자리를 찾을 수 있는 속도가 가장 빠른 면이기 때문에 (110)우선방위를 갖는다고 설명하였다.

그러나 기판온도가 650°C 이상이 되면 (100)과 (200) 회절선의 상대강도가 증가하고 (110)회절선의 상대강도는 감소하였다. 이것의 원인은 기판온도가 높아지면서 기판과 박막의 열팽창계수 차이에 의한 열응력(thermal stress)이 커짐에 따라 이 열응력의 영향에 의한 것으로 사료된다. Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>의 열팽창계수는 증착온도 범위에서  $11 \sim 12 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  이며, 기판으로 사용된 Si의 열팽창계수는  $2.5 \sim 3.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  이다. K. Iuima 등<sup>9)</sup>도 PZT의 증착실험을 통해 기판온도의 변화에 의한 박막내의 응력의 변화로 박막의 배향성이 변화한다고 보고하였다. 일반적으로 스퍼터링에 의해 증착된 박막은 증착중에 에너지를 가진 입자들의 충돌에 의해 발생하는 압축응력과 증착 냉각과정에서 기판과 박막의 열팽창계수의

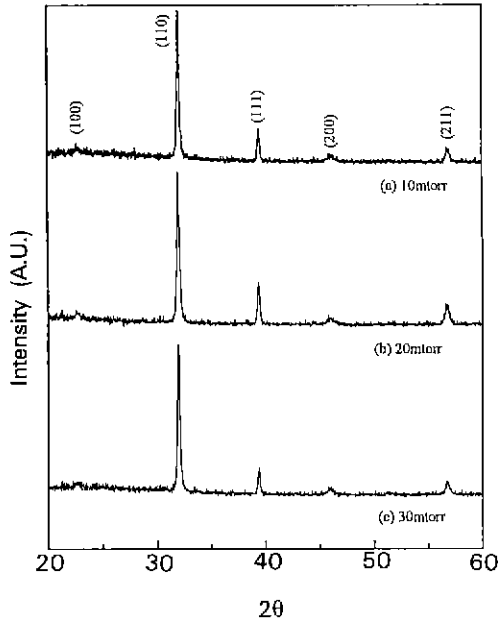


Fig. 2. XRD patterns of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  thin films deposited at various sputtering pressure: (a) 10 mtorr, (b) 20 mtorr, and (c) 30 mtorr.

차이에 의해 발생하는 열응력을 가지는 것으로 알려져 있다. 따라서 열팽창계수의 차이에 의하여 박막에 인장응력이 가해지고, 기판온도가 상승하면서 입자충격에 의한 압축응력보다는 열인장응력이 우세해지고 이것이 박막의 배향성에 영향을 주는 것으로 사료된다.

스퍼터링 압력의 변화에 대한 박막의 배향성을 알아보기 위하여 압력을 10, 20, 30 mtorr로 변화시키면서  $550^\circ C$ 의 고정된 기판온도에서 박막을 증착하였고, Fig. 2에 그 XRD 분석 결과를 보였다. 실험조건의 압력하에서는 박막의 배향성이 크게 바뀌지 않아 스퍼터링 압력보다는 온도의 변화에 의해 박막의 배향구조가 더욱 민감하게 변화함을 알 수 있다.

### 3.2. 박막의 미세구조

Fig. 3은 여러 기판온도에서 증착한 박막의 표면 SEM 사진이다. 모든 경우 결정립의 모양은 주상 형태를 띠고 있으며 기판온도가 높아질수록 결정립의 크기가 증가함을 알 수 있다. Fig. 4는  $400^\circ C$ ,  $550^\circ C$ ,  $650^\circ C$ 의 기판온도에서 증착한 박막의 SEM 파단면 사진이다. 세 경우 모두  $2800 \text{ \AA}$ 의 두께를 갖는 박막이 증착되었으며 앞에서 살펴본 바와 마찬가지로 주상모양의 결정립이 성장되었고,  $550^\circ C$ 에서의 사진이 선명하지 않으나 온도가 높을

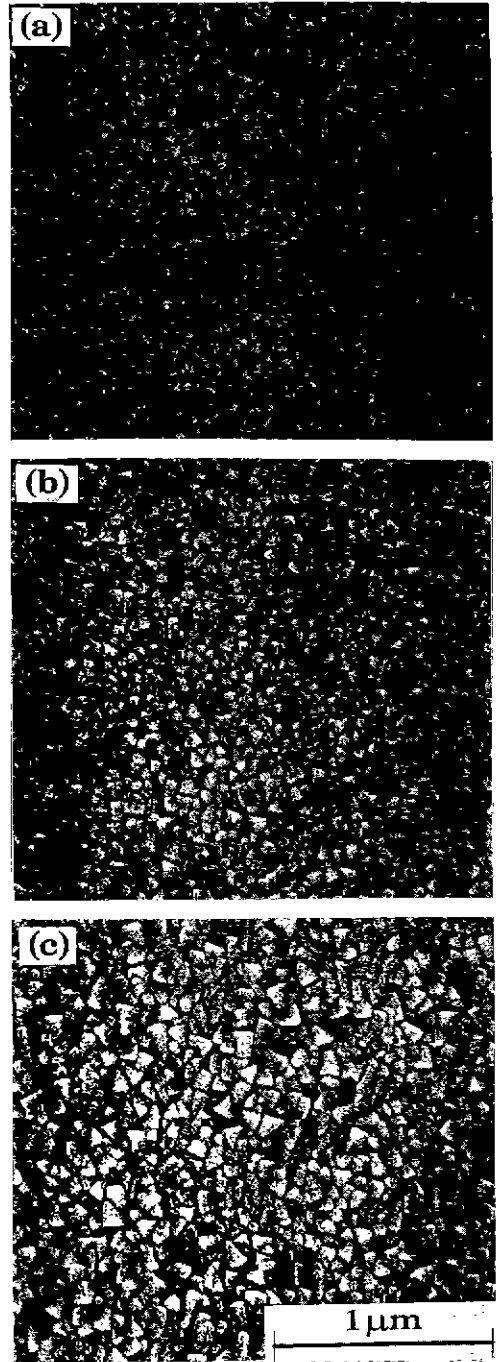


Fig. 3. SEM micrograph of the surface of the  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  thin films deposited at various substrate temperature: (a)  $400^\circ C$ , (b)  $550^\circ C$ , and (c)  $650^\circ C$ .

수록 결정립의 크기가 커짐을 확인할 수 있다. 스퍼터링 압력을 변화시키며 증착한 박막의 SEM 표면사진을 Fig.

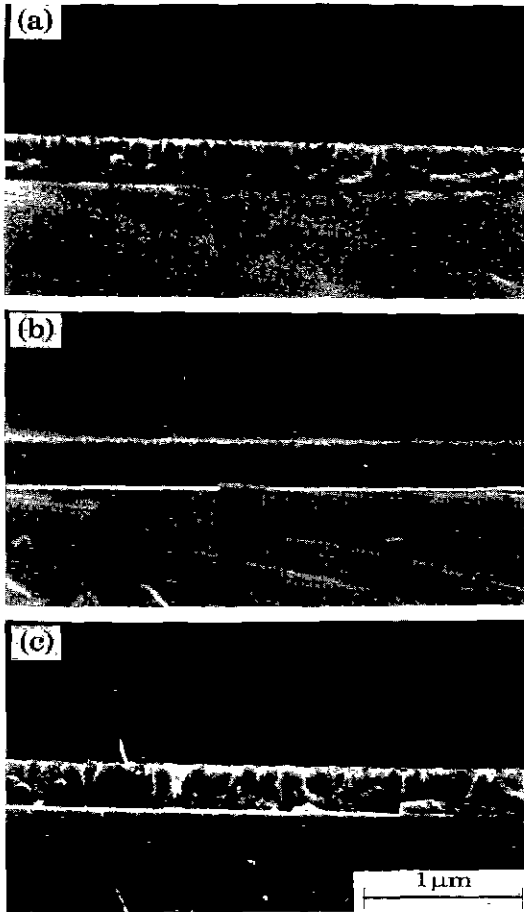


Fig. 4. Cross-sectional SEM micrograph of the  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  thin films deposited at various substrate temperature: (a) 400°C, (b) 550°C, and (c) 650°C.

5에 나타내었다. 압력이 증가할수록 결정립의 크기가 감소하는데, 이는 타겟에서 스퍼터된 입자가 기판에 도달하기까지 겪는 산란 때문으로 보인다. 즉, 압력이 증가하면 스퍼터링된 입자들이 기판표면에 도달하기까지 스퍼터링 기체와 많은 충돌을 일으키고, 이 충돌로 인하여 에너지를 잃게 된다. 이렇게 입자의 에너지가 줄어들므로 발미암아 결정성장이 저하되고 박막의 결정립 크기가 감소하는 것으로 생각된다.

### 3.3. AES에 의한 분석

여러 기판온도에서 제조된 박막의 계면영역과 박막의 전체영역에 걸친 조성의 분포를 알아보기 위해 AES(Auger Electron Spectroscopy)분석을 행하였다. Fig. 6은 400°C의 기판온도에서 증착한 박막의 Auger survey

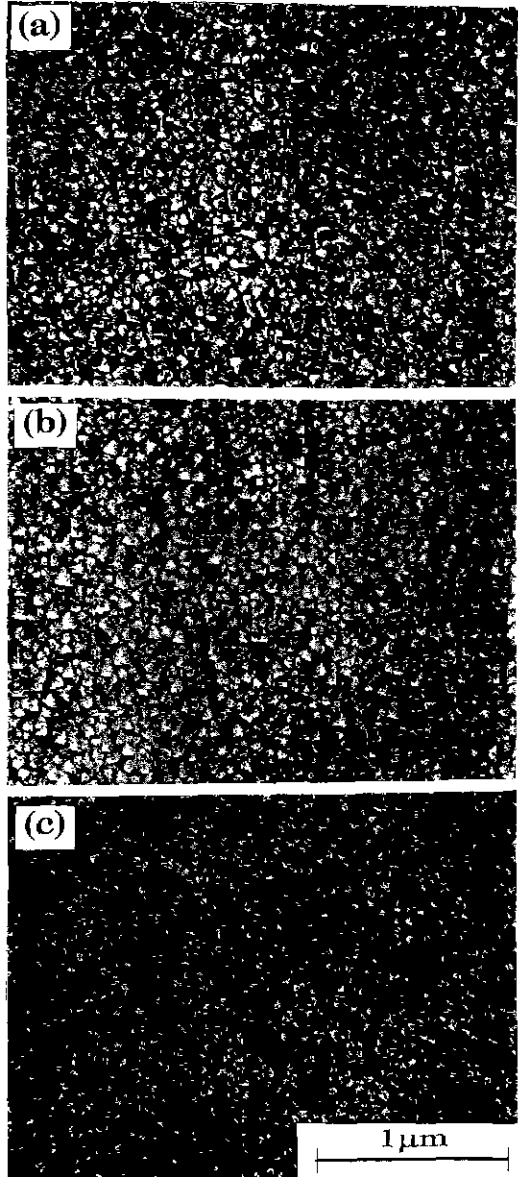


Fig. 5. SEM micrograph of the surface of the  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  thin films deposited at various sputtering pressure: (a) 10 mtorr, (b) 20 mtorr, and (c) 30 mtorr.

spectrum이다. 스퍼터링하지 않은 as-recieved 표면은 Sr, Ba, Ti, O 외에 탄소(C)가 표면에 불순물로 존재함을 알 수 있다. C는 대기중의 기체로부터 흡착되었을 가능성이 크다. 표면을 0.5 min(82 Å) 스퍼터링한 후의 spectrum에서는 C의 피크가 관찰되지 않았다. 즉 C는 박막 표면에만 존재하는 불순물임을 보여주고 있다. 또한 박

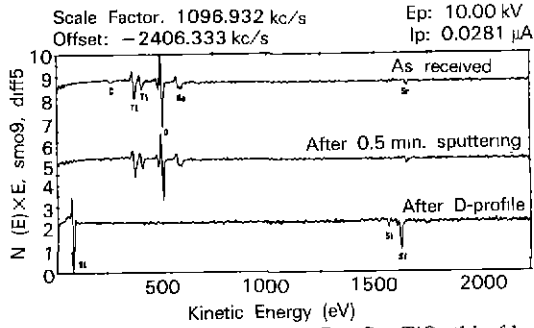


Fig. 6. AES survey spectrum of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  thin films deposited at  $400^\circ C$  and 20 mtorr.

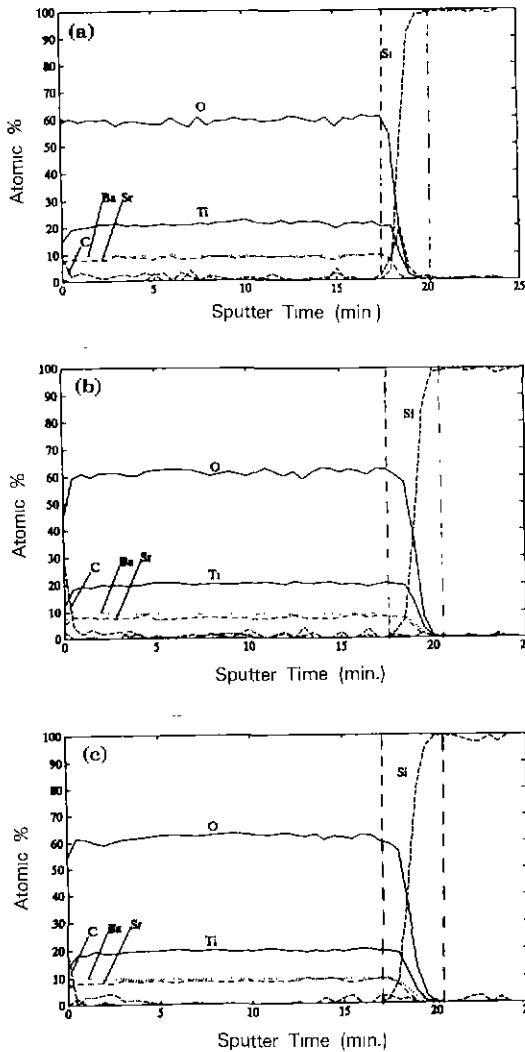


Fig. 7. AES depth profile of  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  thin films deposited at various substrate temperature: (a)  $400^\circ C$ , (b)  $550^\circ C$ , and (d)  $650^\circ C$ .

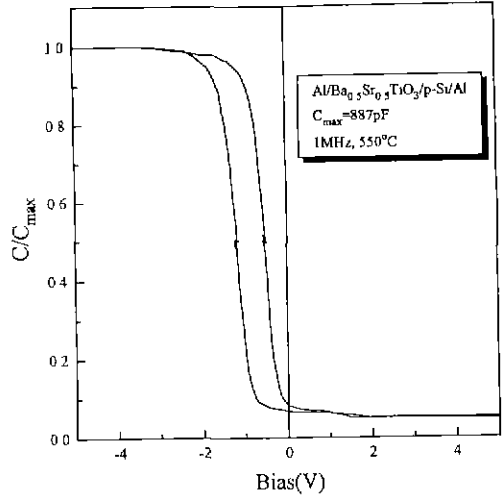


Fig. 8. Typical capacitance-voltage characteristics curve of  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$  thin films deposited at  $550^\circ C$  of substrate temperature.

막의 깊이 분석이 끝난 후의 spectrum에는 Si의 피크만이 관찰된다. 여기에 제시하지는 않았으나 survey spectrum은  $550^\circ C$  와  $650^\circ C$  시편의 경우에도 동일한 경향을 보였다. Fig. 7(a), (b), (c)는 각각  $400^\circ C$ ,  $550^\circ C$ ,  $650^\circ C$  기판온도에서 증착한 박막의 깊이 분석 결과이다. 이 실험에서 sputtering rate는  $165 \text{ \AA}/\text{min}$ 이다. 그림에서 보여주듯이 Si 위에 형성된  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  박막은 표면영역(surface layer), 주영역(main layer), 계면영역(interface layer)의 세 영역으로 이루어져 있다. 주영역에서는 원소들이 균일한 조성을 보이며 표면영역과 계면영역에서는 조성의 변화가 급격함을 알 수 있다. 기판온도가 높아짐에 따라 계면영역이 약간 넓어짐을 알 수 있는데, 이는 고온에서 각 원소들의 확산계수가 증가하여 상호 확산이 일어나기 때문이다.

### 3.4. 전기적 특성

증착된 박막의 유전율을 측정하기 위해서 MOS소자를 제조하고 전압에 따른 정전용량을 1 MHz에서 조사하였다. 주사전지연미경을 통해 측정된 박막의 두께와 C-V 특성곡선에서의 측정 정전용량으로부터 유전율을 계산하였다.

Fig. 8은 증착된 박막의 전형적인 C-V 특성곡선이다. 이론적인 C-V 곡선에 비해 전체적으로 왼쪽으로 이동되었음을 알 수 있는데, 이는 전극물질과 Si 사이의 일함수(work function) 차이, 박막과 Si 사이의 계면전하 때문이라고 알려져 있다<sup>10)</sup>. Fig. 8과 같이 왼쪽으로 이동

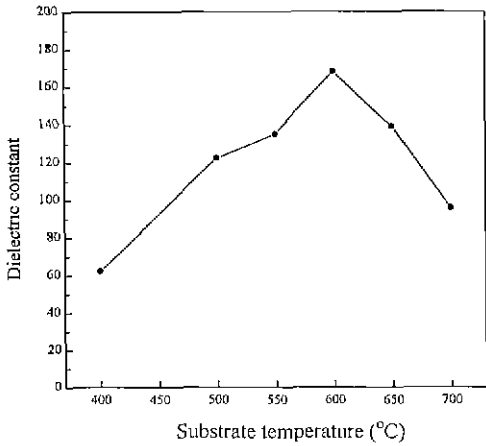


Fig. 9. Variation of dielectric constant of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films as a function of substrate temperature.

된 경우는 박막내에 양으로 하전된 전하가 존재하기 때문이다. 존재가능한 양전하는 불순물로 존재하는 미량의 Na<sup>-</sup>, K<sup>+</sup> 와 같은 알칼리 금속과 박막내의 산소결핍에 의해 과잉으로 존재하는 금속 양이온을 생각할 수 있다. 또한 전압을 음에서 양으로 변화시키면서 측정할 때와, 양에서 음으로 변화시키면서 측정할 때 정전용량의 차이가 보이는 이력성질(hysteresis)이 나타난다.

각 조성의 박막에 대해 C-V 특성곡선을 측정한 후 앞에서 설명한 방법으로 유전율을 계산하였고 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 기판온도 400°C에서 600°C까지의 범위에서는 기판온도가 증가할수록 증착된 박막의 유전율은 약 170까지 증가하였다. X선 회절분석과 SEM을 통한 표면 미세구조에서 관찰한 결정성과 결정립의 크기가 증가하는 사실이 이러한 유전율 증가의 원인이라고 생각된다. 그러나 더 높은 기판온도에서는 유전율이 감소하는 것이 관찰된다. 문헌에 보고된 바에 따르면, 이러한 경향성이 나타나는 이유로 기판온도의 증가에 따른 계면 반응층의 증가를 원인으로 설명하였다<sup>7)</sup>. 즉 기판온도나 열처리 온도가 어느 정도 증가할 때는 박막내의 비정질 구조가 제거되고 결정립의 크기가 증가하면서 유전상수가 증가한다. 그러나 매우 높은 기판온도나 열처리 온도에서는 계면반응층의 두께와 계면의 SiO<sub>2</sub>의 증가로 인해 저유전율을 갖는 박막과 고유전율을 갖는 박막이 직렬 연결된 효과를 보이게 되어 낮은 유전율이 측정되는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 실험의 AES 깊이분석 결과 650°C까지 기판온도를 변화시킬 때 계면반응층의 두께 증가가 현저하지 않았으므로 위의 설

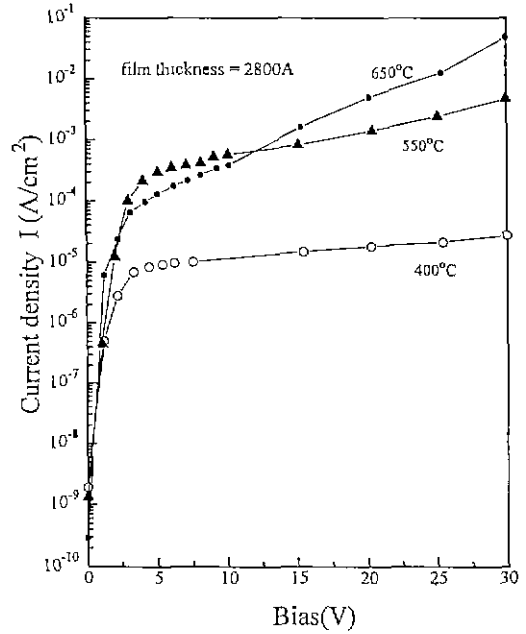


Fig. 10. Current-voltage characteristics of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub> thin films deposited at various substrate temperature.

명으로는 불충분하다. 따라서 본 실험에서 나타난 이러한 현상은 650°C 이상의 기판온도에서 나타나는 박막의 비방향성 변화와 관련이 있는 것으로 생각되며, 또한 사진에서 확인은 되지 않았으나 고온에서 냉각시 열팽창 계수의 차이로 인해 발생한 미세균열 등의 영향이 있을 것으로도 생각되나 정확한 원인규명은 할 수 없었다.

Fig. 10은 400°C, 550°C, 650°C에서 증착한 박막의 I-V 특성곡선이다. 기판온도가 증가할수록 누설전류가 증가하는 경향을 보이고 있다. 일반적으로 유전박막이 비정질일 경우에 결정질일 경우보다 누설전류가 작은 것으로 보고된다. 따라서 누설전류는 주로 결정입내보다 덜 치밀한 결정입계를 통하여 흐르기 때문에 기판온도가 증가하면 결정입계에 존재하는 비정질이 결정화되어 누설전류가 흐를 수 있는 경로가 보장되므로 누설전류가 증가하는 것이다. 또한 균열발생, 원자의 재배열시 발생할 수 있는 계면과의 적층결함 등도 누설전류 증가의 한 요인으로 사료된다. 본 실험결과는 이러한 일반적인 사실과 잘 일치하고 있음을 보여준다.

4. 결 론

Si 기판에 완충층을 증착하지 않고 직접 Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>

박막을 제조하였다.  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$  stoichiometric 타겟트를 사용하여 기판온도를 변화시키며 박막을 제조한 결과, 600°C까지는 (110) 회절선의 상대강도가 증가하였으며, 기판온도 650°C 이상에서 우선배향성이 (110)에서 (h00)으로 변화하였다. 증착된 모든 박막은 주상으로 성장하였고, 스퍼터링 압력이 감소할수록, 기판온도가 높아질수록 결정립의 크기가 증가하였다. AES 깊이분석 결과 기판온도 650°C까지 계면반응층의 확산은 두드러지지 않았다. 유전율은 기판온도 600°C에서 최대를 보였고, 누설전류는 기판온도의 증가에 따라 증가하는 현상을 보였는데, 이는 결정입계에 존재하는 비정질상의 결정화에 기인하는 것으로 보여진다. 앞으로  $Ba_{1-x}Sr_xTiO_3$ 의 조성변화에 따르는 체계적인 연구를 계속해서 수행하여 보고할 예정이다.

### REFERENCES

1. P. Li, and T.M. Lu, "Reactive Partially Ionized Beam Deposition of  $BaTiO_3$  Thin Films," *Appl. Phys Lett.*, **57**(22), 2336 (1990).
2. A. Basjain, and R.C. DeVries, "Phase Equilibria in the System  $BaTiO_3$ - $SrTiO_3$ ," *J. Am. Ceram. Soc.*, **40**(11), 373 (1957).
3. K.H. Hellwege and A.M. Hellwege, *Ferroelectrics and Related Substances a: Oxide*. Springer-verleg Heidelberg, Newyork, 1981.
4. T. Nagamoto, T. Kosaka, S. Omori, and O. Omoto, "Fabrication of  $BaTiO_3$  Films by Planar Magnetron Sputtering," *Ferroelectrics*, **37**, 681 (1981).
5. C.J. Peng, H. Hu, and S.B. Krupanidhi, "(Ba, Sr) $TiO_3$  Thin Films by Multi-Ion-Beam Reactive Sputtering Technique," *ISAF Proc.*, 305 (1992).
6. M.N. Kamalasan, and S. Chandra, "Structural and Optical Properties of Sol-Gel Processed  $BaTiO_3$  Ferroelectric Thin Films," *Appl. Phys Lett.*, **59**(27), 3547 (1991).
7. Z.Q. Shi, Q.X. Jia and W.A. Anderson, "High-Performance Barium Titanate Capacitor with Double Layer Structure," *J. Elect Mat.*, **20**(11), 939 (1991).
8. C.H. Lee, and S.J. Park, "Preparation of Ferroelectric Thin Films by MOCVD Using Ultrasonic Spraying," *J. Mat Sci · Materials in Electronics*, **1**, 219 (1990).
9. K. Iuima, I. Ueda, and K. Kugimiya, "Preparation and Properties of Lead-Zirconate Thin Films," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **30**(9B), 2149 (1991).
10. S.M. Sze, "Physics of Semiconductork Device," Wiley, Newyork (1981).