

MOCVD법에 의해 성장시킨 PZT박막의 XPS 분석

김영관 · 추정우 · 손병청 · 황찬용* · 김태송** · 오영희***

홍익대학교 화학공학과 *한국표준과학연구원
한국과학기술연구원 *동의대학교 화학과
(1996년 1월 24일 접수)

XPS Analysis of PZT film prepared by MOCVD

Young Kwan Kim, Jung Woo Choo, Byoung Chung Sohn,
Chanyong Hwang*, Tae Song Kim** and Young Hee Oh***

Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University, Seoul 121-791 Korea
*Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon 305-600 Korea
**Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791 Korea
***Dept. of Chemistry, Dong Eui University, Pusan 614-714 Korea
(Received January 24, 1996)

요 약 - 유기금속화학증착법에 의해 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT) 박막을 Pt/SiO₂/Si(100) 기판위에 성장시켰다. 이들 박막의 조성과 화학적 결합 특성을 조사하기 위하여 X-ray Photoemission Spectroscopy(XPS)를 이용하여 성장시킨 박막을 분석하였다. 박막표면에서의 조성 및 화학적 결합특성은 박막 내부의 그것과 다름을 확인할 수 있었다. 박막내부의 Ti 이온의 산화수는 박막표면의 그것보다 더 작았으며 한편 표면에서의 Pb 농도가 내부에서보다 더 큼을 알 수 있었다. 박막 표면에서의 Pb 이온의 산화상태는 PbO_{0.84}의 형태로 존재하나 박막 내부의 Pb 이온의 그것은 PbO와 PbTiO₃의 혼합물 형태로 존재한다.

Abstract - Thin films of Lead Zirconate Titanate, $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT), were grown on Pt/SiO₂/Si(100) by metalorganic chemical vapor deposition(MOCVD). These films were analyzed with X-ray Photoemission Spectroscopy(XPS) for determining their chemical composition and chemical bonding characteristics. It was found that the chemical compositions and chemical bondings of ions in the near surface are different from those in the bulk region of the films. The oxidation state of Ti ions in the bulk region is reduced in comparison to that of Ti ions in the surface region of the films and Pb enrichment in the surface region was also observed. Pb ions in the surface region exists mainly in the form of PbO_{0.84} (oxygen-chemisorbed lead), but Pb ions in the bulk region exists in the form of mixture of PbO and PbTiO₃.

1. 서 론

최근의 D램 산업은 급속히 발전하고 있으며, 따라서 새로운 형태의 소자가 계속 개발되고 있다. 이러한 상황에서 1987년에 거의 반영구적으로 정보를 저장할 수 있는 비휘발성 RAM이 소개되었는데 이 경우 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ (PZT)와 같은 자발 분극(spontaneous polarization)이라는 특성을 갖는 강유전체(ferroelectric materials)를 사용하고 있다[1]. 그 이후 이러한 분야에 대한 연구가 전세

계적으로 급속히 팽창하고 있는 추세이다. 그러므로 이러한 특징을 갖는 박막 형성 기술의 개발에 있어서 박막 형성 기구나 형성 박막의 조성 및 구조에 관한 특성 연구는 필수적이다. 특히 이러한 물질들은 소위 fatigue 및 aging등의 문제들이 존재하는 것으로 알려져 있다[2, 3]. 그러나, 박막 형성 기구나 형성된 박막의 조성 및 구조등의 박막 자체의 특성 및 박막과 전극의 계면 현상이 이러한 fatigue 및 aging 현상과 어떠한 연관이 있는지에 관해서는 명확한 해석이 아직 되어 있지 않으므로

이러한 분야의 연구는 매우 중요하다고 하겠다.

본 연구에서는 Metalorganic Chemical Vapor Deposition Method(MOCVD) 법으로 형성된 PZT 강유전체 박막을 X-ray Photoemission Spectroscopy(XPS)를 이용하여 그 박막의 조성, depth profile, 그리고 박막을 구성하고 있는 원소들의 산화 상태등을 조사하여 구성 원소들의 결합 특성을 연구하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에서 분석한 시료는 MOCVD 법에 의해 성장시킨 $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 박막이다. 기판은 Pt이 증착된 Si(100) wafer를 사용하였으며 기판의 가열온도를 550~570°C로 유지하면서 약 2000Å 두께의 박막을 2시간에 걸쳐 Pt위에 성장시켰다. 이 때 증착 chamber의 압력은 약 10 torr 이었으며 carrier gas는 Ar을 사용하였다. 그 외의 박막의 성장 조건은 표 1에 나온 바와 같다.

박막 시료의 상확인을 위한 X선 회절 분석은 step scanning 기능을 갖는 회절 장치를 사용하여 행해졌으며, monochromator를 이용하여 Cu K β line을 제거하고 Cu K α line만을 사용하였다. 박막 시료의 상확인을 위한 normal scan은 step scanning을 이용하여 θ -2 θ scan mode로 수행되었다. 그림 1은 본 연구에서 사용된 PZT 박막의 X선 회절 분석결과이다. 그림 1에 의하면 성장된 막은 (110)면과 (111)면에 기인하는 피크들만이 나타나는 선택적 방위(preferred orientation)을 보여주고 있으며 그 피크에 해당되는 2θ 값으로 미루어 보아 PZT의 상을 갖고 있는 박막이 형성되었음을 알 수 있다. XPS 분석은 Al K α radiation($h\nu=1486.6$ eV)을 사용하는 Vacuum Generator사의 ESCALAB 220을 이용하였으며 electron energy analyzer는 직경이 300 mm인 hemispherical analyzer를 사용하였다. 한편 분석 chamber의 base pressure는 $\sim 2 \times 10^{-9}$ torr를 유지하였으며 spot size는 3×3 mm로 고정시켰다. XPS data는 표면의 효과를 최소화시키기 위하여 분석할 시료를 electron energy

표 1. $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ 박막의 성장 조건

원료	Bath 온도	carrier gas 유량
$Pb(tmhd)_2$	116°C	30 sccm
$Ti(OC_2H_5)_4$	30°C	20 sccm
$Zr(tmhd)_4$	165~185°C	20 sccm
O_2		100 sccm

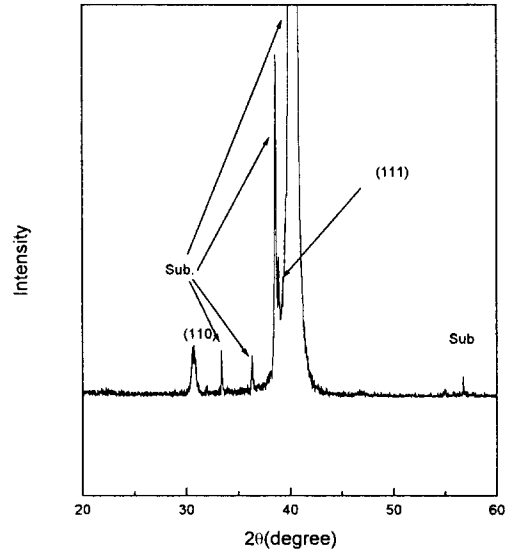


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ film on Pt/SiO₂/Si(100) substrate.

analyzer에 수직인 방향으로 하여 수집하였다. 또한 시료는 Ar ion(3.0 KeV, 1 mA)을 이용하여 반복하여 sputtering하면서 박막의 내부로 들어감에 따른 조성의 변화 및 각 구성 원소의 산화상태의 변화등을 분석하였다. 한편 여기에서 각 원소들의 binding energy는 C 1s peak (285.0 eV)를 기준으로 하여 charge correction을 하였다. XPS 스펙트럼의 curve fitting을 위하여 non linear least-squares with Gaussian/Lorentzian peak shape을 사용하였으며 fitting하기 전에 스펙트럼은 non-linear background subtraction을 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 Al K α 을 사용하여 0에서 800 eV의 binding energy 범위에서 MOCVD법에 의해 성장시킨 PZT 박막 시료의 표면을 분석한 XPS 스펙트럼이다. a)는 Ar ion sputtering을 하기 전 시료의 XPS 스펙트럼이며 b)는 30분 Ar ion sputtering을 하여 시료 표면의 오염을 제거한 후의 XPS 스펙트럼으로 a)의 그 것과 비교하여 다른 구성 원소들은 변함이 없었으나, C 1s peak만이 사라진 것을 알 수 있다. 그림 2로부터 PZT 박막은 Pb, Ti, Zr, 그리고 O등으로 구성되어 있으며 C을 제외한 다른 불순물들은 존재하지 않음을 알 수 있으며 C 1s peak가

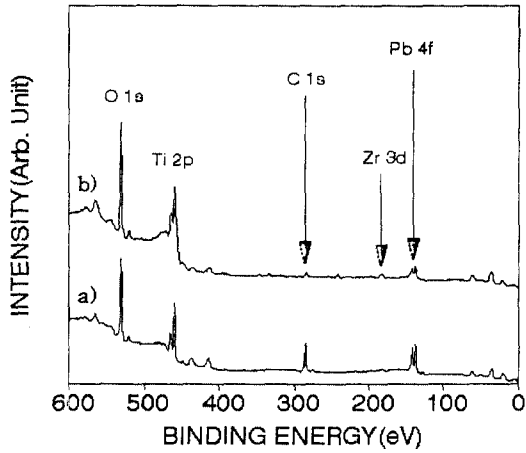


Fig. 2. XPS spectra of $Pb(Zr,Ti_{1-x})O_3$ film on $Pt/SiO_2/Si(100)$ substrate; (a) as-prepared and (b) Ar^+ sputtered for 30 min.

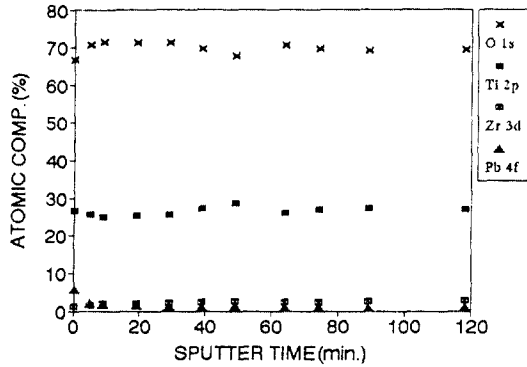


Fig. 3. XPS depth profile of $Pb(Zr,Ti_{1-x})O_3$ film on $Pt/SiO_2/Si(100)$ substrate.

sputtering 후에 사라진 것으로 미루어 C 불순물은 박막의 표면에만 오염된 것으로 판단된다. 한편 그림 3은 XPS를 이용한 PZT 박막의 depth profile을 각 성분 원소 별로 나타낸 것이다. 물론 이 경우에 각 원소의 atomic sensitivity factor는 Perkin-Elmer에서 제공된 값을 사용하였기 때문에 각 원소의 조성이 절대적인 값을 의미하지 않는다. 이 그림에서 보면 Pb 및 Zr을 제외한 다른 성분 원소들은 sputtering time의 증가에 따른 조성의 변화가 없음을 나타내고 있으나, Pb의 경우에는 sputtering하기 전의 막표면의 조성이 sputtering한 후의 막내부의 조성보다 더 크나, Zr의 경우에는 Pb와 정반대로 막내부의 조성이 막표면의 조성보다도 더 크다는 사실

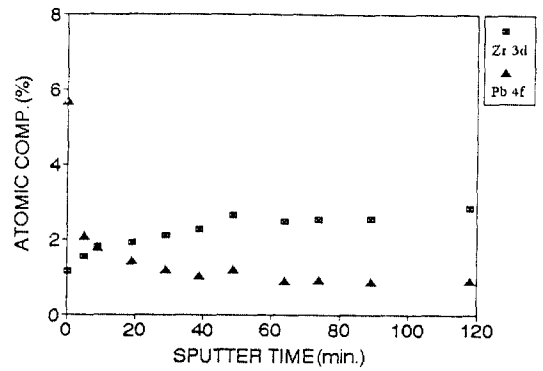


Fig. 4. XPS depth profile of $Pb(Zr,Ti_{1-x})O_3$ film on $Pt/SiO_2/Si(100)$ substrate for Pb, and Zr elements.

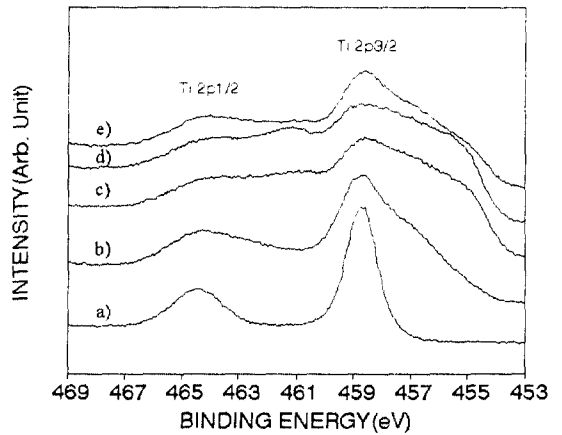


Fig. 5. XPS spectra of Ti 2p peaks of $Pb(Zr,Ti_{1-x})O_3$ film on $Pt/SiO_2/Si(100)$ substrate; (a) as-prepared, and Ar^+ sputtered for (b) 9 min, (c) 39 min, (d) 119 min, and (e) 193 min.

을 알 수 있다. 그림 4는 Pb 및 Zr만의 depth profile을 확대하여 본 것으로 이 결과에 의하면 Pb의 경우에는 표면 근처에서의 조성이 내부쪽으로 이동함에 따라 급격히 감소함을 알 수 있으며 Zr의 경우에는 Pb의 경우와는 정반대로 막내부쪽으로 이동함에 따라 서서히 조성이 증가함을 알 수 있다. 한편 표면에서의 Pb의 조성이 막내부보다 증가하는 현상은 Pb를 포함하는 박막에서의 annealing과정의 고유한 현상으로서 어떤 기술로 막을 성장시키느냐와는 관계없이 항상 관찰되며 이와 같은 Pb원소의 높은 표면 조성은 그 박막의 전기적인 특성과 밀접한 관계가 있는 것으로 보고되었다[4]. MOCVD기술에 의해 성장시킨 본 연구의 PZT 박막시

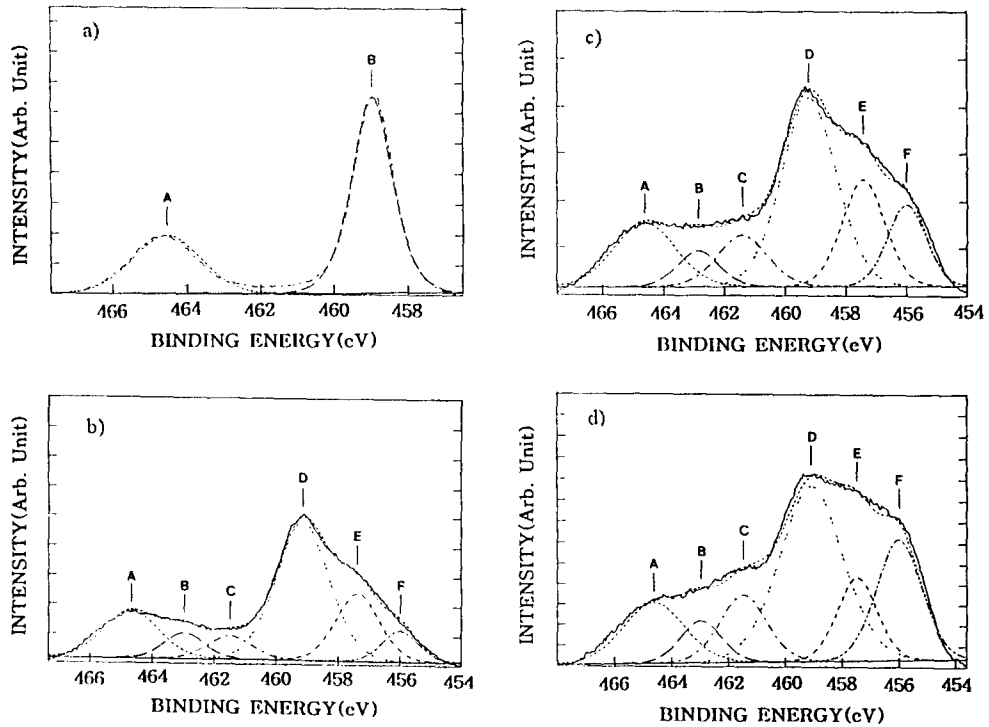


Fig. 6. Deconvoluted XPS spectra of Ti 2p peaks of $Pb(Zr_{x}Ti_{1-x})O_3$ film on Pt/SiO₂/Si(100) substrate; (a) as-prepared, and Δt sputtered for (b) 9 min, (c) 19 min, and (d) 39 min.

료에서도 같은 결과를 관찰할 수 있었다. 그림 5에서는 Ti 2p의 core level XPS 스펙트럼을 보여주고 있으며 이것으로부터 박막의 표면에서 내부로 들어감에 따라 낮은 binding energy를 갖는 Ti 2p의 peak들이 존재하는 것을 확인할 수가 있다. 이것은 박막의 내부로 들어갈수록 박막을 구성하고 있는 Ti의 산화상태가 +4인 $PbTiO_3$ 의 형태에서 Ti_2O_3 , 또는 TiO에서의 산화상태인 +3, 또는 +2의 산화상태와 유사한 산화상태를 갖는 Ti이 존재한다는 것을 의미한다[5]. 즉 표면과는 달리 내부에서는 $PbTiO_3$ 에서의 Ti의 산화상태보다 더 낮은 상태를 갖는 Ti이 동시에 존재하는 것을 의미한다. 한편 그림 6의 a)와 b)는 sputtering하기 전과 9분 sputtering한 후에, 그리고 c)와 d)는 19분 및 39분씩 sputtering한 후에 각각 Ti 2p peak를 background subtraction한 후에 mixed Lorentzian and Gaussian function으로 fitting한 결과를 보여주고 있다. 그림 6의 a)는 sputtering하기 전 시료의 Ti 2p peak를 fitting한 것으로 이 때에는 Ti 2p peak의 binding energy로 미루어 보아 $PbTiO_3$ 에서와 같은 +4의 산화 상태를 갖는 Ti으로만 존재하는 것으로

판단되나, 9분동안 sputtering한 후의 Ti 2p peak의 XPS 스펙트럼인 b)에서는 +4보다 낮은 산화 상태를 갖는 Ti 2p peak가 작은 binding energy부분에서 나타남을 알 수 있다. 한편 Ti 2p_{3/2} peak를 기준으로 볼 때 $PbTiO_3$ 의 Ti은 459.1 eV의 binding energy를 갖으며 Ti_2O_3 및 TiO의 Ti은 각각 458.0 및 456.0 eV의 binding energy를 갖는 것으로 보고되고 있는데 이것을 그림 5 b)의 curve fitting한 결과와 비교하여 보면 F위치의 peak는 TiO의 +2의 산화 상태를 갖는 Ti의 binding energy와 유사한 것을 알 수 있으나 E위치의 peak는 Ti_2O_3 의 +3의 산화 상태를 갖는 Ti의 binding energy보다는 더 낮은 위치에 있음을 알 수 있다. 따라서 본 PZT 시료에 존재하는 Ti 이온은 +4 및 +2 그리고 그 사이의 산화 상태를 갖는 Ti 이온들이 더 존재하는 것으로 생각할 수 있다. 그리고 c) 및 d)를 보면 +2의 산화 상태를 갖는 Ti 이온이 증가하며 +4와 +2사이의 산화 상태를 갖는 Ti 이온은 거의 변화가 없는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 여러가지의 낮은 산화 상태의 Ti 이온의 존재는 PZT 박막 내부에 존재하는 oxygen의 vacancy에 의한 결함등에 기인한

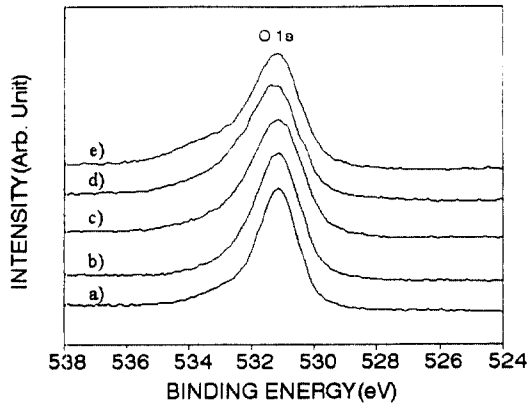


Fig. 7. XPS spectra of O 1s peak of $Pb(Zr,Ti_{1-x})O_3$ film on $Pt/SiO_2/Si(100)$ substrate; (a) as-prepared, and Ar^+ sputtered for (b) 9 min, (c) 39 min, (d) 119 min, and (e) 193 min.

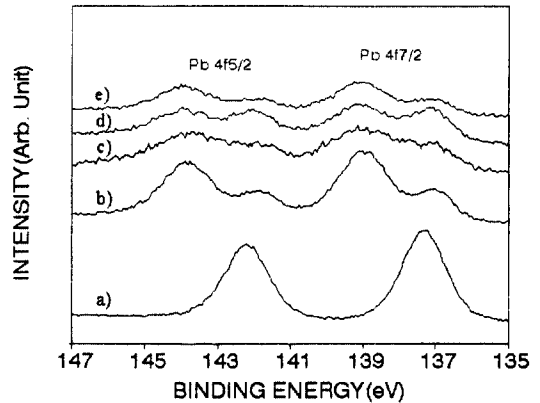


Fig. 8. XPS spectra of Pb 4f peaks of $Pb(Zr,Ti_{1-x})O_3$ film on $Pt/SiO_2/Si(100)$ substrate; (a) as-prepared, and Ar^+ sputtered for (b) 9 min, (c) 39 min, (d) 119 min, and (e) 193 min.

표 2. sputtering 시간에 따른 O 1s peak의 FWHM의 변화

sputtering time	FWHM
0 min	2.03 eV
9 min	2.09 eV
39 min	2.29 eV
119 min	2.36 eV

것으로 판단되나, 또는 Ar 이온으로 sputtering할 때 발생하는 preferential sputtering현상에 기인하는 것으로 생각할 수도 있다. 그러나, 이러한 Ar 이온 sputtering에 의한 효과인지를 확인하기 위하여 편평한 다이아몬드 file로 박막의 표면을 abrasion을 시도한 후 XPS로 Ti 2p peak를 비교하였으나, 역시 같은 결과를 얻었다[6]. 한편 본 시료를 제작한 CVD 기술이 아니라 sputtering 기술에 의해 성장된 PZT 박막시료를 같은 조건에서 Ar 이온 sputtering하여 분석을 하여 보면 본 연구에서의 분석 결과와는 다르게 +2의 산화상태를 갖는 Ti 이온은 발견할 수가 없었다[6]. 그리고 기존에 보고된 논문의 경우에도 CVD기술에 의해 성장시킨 PZT박막의 경우에는 +2의 낮은 산화상태를 일반적으로 보여주나, sputtering기술에 의해 성장시킨 PZT박막의 경우에는 +2정도의 낮은 산화상태를 보여 주지 않는 것으로 미루어 보아 낮은 산화 상태를 갖는 Ti이온의 존재가 전부 preferential sputtering에 기인하는 것으로 보이는 것으로 판단된다[7, 8]. 한편 그림 7은 O 1s의 XPS 스펙트럼을 나타낸다. 이 그림을 보면 막표면에서 내부로 들

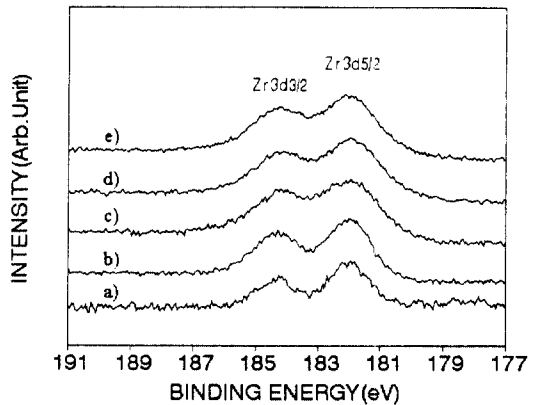


Fig. 9. XPS spectra of Zr 3d peaks of $Pb(Zr,Ti_{1-x})O_3$ film on $Pt/SiO_2/Si(100)$ substrate; (a) as-prepared, and Ar^+ sputtered for (b) 9 min, (c) 39 min, (d) 119 min, and (e) 193 min.

어감에 따라 O 1s peak의 Full Width at Half Maximum (FWHM)의 값이 증가함을 알 수 있으며 그 정량적인 값이 표 2에 나와 있다. 표 2를 보면 막내부로 들어감에 따라 대략 0.3 eV정도 증가하는 것을 알 수 있다. 논문에 보고된 바에 의하면 낮은 산화 상태의 Ti에 결합한 O 1s peak의 binding energy는 약간 높은 쪽으로 이동한다고 한다. 따라서 본 PZT시료의 경우 박막의 내부로 들어 갈수록 Ti_2O_3 및 TiO 에서와 같은 낮은 산화 상태를 갖는 Ti가 존재한다는 것이 그림 4에서 확인되었으므로 이 낮은 산화 상태를 갖는 Ti와 결합한 O 1s peak

와 동시에 $PbTiO_3$ 의 높은 산화 상태를 갖는 Ti에 결합한 O 1s peak이 공존하게 됨으로 결국 O 1s peak의 FWHM이 증가하게 되는 것으로 생각된다. 그림 8은 Pb 4f의 XPS 스펙트럼을 sputtering time에 따라 나타낸 그림이다. 막표면에서의 Pb의 XPS peak는 doublet으로 나타나는 것으로 볼 때 한가지의 산화 상태를 가졌으나, 막내부로 들어감에 따라 이 doublet peak들이 다시 분리되어 quartet으로 변하는 것으로 보아 두가지의 산화 상태가 나타나는 것으로 판단된다. 한편 막표면에서의 Pb $4f_{7/2}$ 의 binding energy는 137.3 eV이었으나 sputtering한 후의 내부에서의 binding energy가 각각 137.1, 그리고 139.0 eV인 두개의 peak들로 변하였다. 이 것은 막표면과 내부에서의 Pb의 산화상태가 다른 것을 의미한다. 전에 언급한 바와 같이 막막 표면의 Pb의 조성은 내부의 그 것에 비하여 훨씬 크므로 막의 표면은 elemental Pb에 주로 산소가 흡착된 PbOads형태로 존재하는 것으로 보이며 이 때 Pb $4f_{7/2}$ 의 binding energy는 논문에서 보고된 PbOads형태의 Pb의 그 것과 일치하는 것으로부터 알 수 있다. 그러나, 표면의 바로 아래에서부터는 주로 $PbTiO_3$ 형태에서의 Pb $4f_{7/2}$ 의 binding energy인 139.0 eV와 또한 작으나마 PbO형태의 Pb $4f_{7/2}$ 의 binding energy인 137.1 eV를 갖는 것으로 보아 각각 $PbTiO_3$ 및 PbO의 Pb와 유사한 산화상태를 갖는 Pb가 동시에 존재하고 있음을 의미한다고 볼 수 있다. 끝으로 그림 9는 Zr 3d의 XPS 스펙트럼으로 이 경우에는 막막의 표면에서부터 내부로 들어감에 따라 스펙트럼의 형태 및 각 peak들의 binding energy의 변화를 관찰할 수가 없으며 이 것은 막을 구성하고 있는 Zr의 산화상태가 막의 깊이에 따라 변화없다는 것을 나타내고 있다. 한편 이 때 Zr $3d_{5/2}$ peak의 binding energy는 182.1 eV로 ZrO_2 의 그것과 일치하는 것으로 미루어 +4의 산화 상태를 갖는 것으로 판단된다.

4. 결 론

막막을 구성하고 있는 원소중 Pb의 경우 표면의 조성 이 막막 내부의 그 것보다는 상당히 높았으나, Zr의 경

우는 오히려 표면의 조성이 더 낮은 것을 관찰할 수가 있었으며 그 외의 원소들의 조성은 막의 표면과 내부와 관계없이 거의 일정하였다.

Ti의 경우 막막의 내부로 들어감에 따라 $PbTiO_3$ 의 Ti보다 낮은 여러 가지의 산화상태를 갖는 Ti이 동시에 존재하는 것을 확인할 수가 있었다.

Pb의 경우는 막표면에는 elemental Pb에 산소가 흡착된 PbOads형태로 존재하나, 막내부에서는 $PbTiO_3$ 및 PbO형태에서와 같은 두가지의 산화 상태를 갖는 Pb가 공존하는 것으로 판명되었다.

한편 Zr의 경우에는 Ti 및 Pb와는 달리 막의 표면과 내부 모두 +4의 산화 상태를 유지하고 있는 것을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 KIST 2000 Project의 연구비 지원에 의해서 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. F. Scott, C. A. Araujo, H. B. Meadows, L. D. McMillan, and A. Shawabkeh, *J. Appl. Phys.* **66**, 1444 (1989).
2. Z. Qian, D. Xiao, J. Zhu, Z. Li, and C. Zuo, *J. Appl. Phys.* **74**(1), 224 (1993).
3. M. Shimizu, T. Katayama, M. Sugiyama, and T. Shiosaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**(1), No. 9B 4074 (1993).
4. S. S. Dana, K. F. Etzold, and J. Clabes, *J. Appl. Phys.* **69**, 4398 (1991).
5. L. T. Hudson, R. L. Kurtz, S. W. Robey, D. Temple, and R. L. Stockbauer, *Phys. Rev.* **B47**, 1174 (1993).
6. Y. K. Kim, J. W. Choo, B. C. Sohn, C. Y. Hwang, and T. S. Kim, in preparation.
7. S. -G. Yoon, J. -D. Park, J. H. Choi, and H. -G. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**(2), 281 (1991).
8. D. H. Lee, Y. S. Lee, W. I. Yi, J. K. Lee, and H. J. Jung, *J. Kor. Cer. Soc.* **31**, 1577 (1994).