

SPUTTERING법에 의해 성장시킨 PZT박막의 표면 분석

김영관 · 박주상* · 추정우 · 손병청 · 이진국**

홍익대학교 화학공학과, *홍익대학교 물리학과, **한국과학기술연구원
(1996년 2월 1일 접수)

Surface analysis of PZT film prepared by sputtering method

Young Kwan Kim, Ju Sang Park*, Jung Woo Choo,
Byoung Chung Sohn and Jeon Kook Lee**

Dept. of Chemical Engineering, Hong-Ik University, Seoul 121-791 Korea

*Dept. of Physics, Hong-Ik University, Seoul 121-791 Korea

**Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791 Korea

(Received February 1, 1996)

요 약 - RF magnetron sputtering 법에 의해 $Pb(Zr, Ti_{1-x})O_3$ (PZT) 박막을 Pt/SiO₂/Si(100) 기판위에 다양한 온도에서 성장시켰다. Atomic Force Microscopy(AFM)을 이용하여 이들 박막의 표면 형상과 기판형성 온도와의 관계를 조사하였으며 한편 X-ray Photoemission Spectroscopy(XPS)를 이용하여 성장시킨 박막의 조성과 그 depth profile을 조사하였다. 300°C의 기판온도에서 성장시킨 경우가 실온에서 성장시킨 경우보다 거칠기가 적었으며 이 것은 Pb와 같은 흡착 원자의 온도에 따른 표면 이동도의 차이에 기인하는 것으로 판단되었다. 박막의 성장 온도가 더 높을수록 박막표면에서의 Pb의 농도가 박막내부보다 큰 경향이 더 심화되는 것을 확인하였다.

Abstract - Thin films of $Pb(Zr, Ti_{1-x})O_3$ (PZT) were grown on Pt/SiO₂/Si(100) at various temperatures by RF magnetron sputtering method. Surface morphology of these films were studied by using Atomic Force Microscopy(AFM). These films were also analyzed by using X-ray photoemission spectroscopy (XPS) for determining their chemical composition and their depth profile. It was found that the films grown at the substrate temperature of 300°C have much more smooth surface characteristics in comparison to those films grown at room temperature, which may be explained in terms of surface mobility of ad-atoms such as Pb. It was also found that Pb enrichment in the near surface region was enhanced for the films grown at higher substrate temperature.

1. 서 론

최근에 강유전체 박막은 다양한 일련의 전기적 그리고 광학적인 특성때문에 많은 관심을 끌고 있다[1, 2]. 이러한 특성들은 마이크로모타에서부터 비휘발성 광디스크 저장 소자, ULSI DRAM에 이르기까지 다양한 응용에 이용되고 있다. 특히 이러한 강유전체 물질들은 자발 분극을 나타내며 또한 반대방향으로 외부전기장을 가함으로써 자발 분극의 방향을 역전시킬 수 있는 스위칭 특성을 지니고 있으며 또한 전원을 차단하여도 기억

이 지워지지 않는 비휘발성의 특성을 가지고 있다. 그러므로 최근에 이러한 비휘발성을 이용하여 차세대 반도체 기억 소자로서 비휘발성 기억 소자를 개발하려는 노력이 매우 활발하게 진행되고 있다[3, 4, 5]. 전세계적으로 많은 연구자들이 sol-gel법, sputtering 방법, 또는 MOCVD법 등의 다양한 성장기술을 이용하여 이러한 물질들을 박막화시키기 위하여 많은 연구를 진행하고 있다[6, 7, 8].

이러한 물질들을 박막화할 때에 박막의 중요한 여러가지 특성들은 기판의 온도, 기판위의 하부 전극의 종류 등

기판의 영향을 많이 받는다. 한편 이러한 박막들이 여러 전기전자 소자에 응용되기 위하여서는 좋은 결정성을 갖는 것은 물론 박막의 표면이 flat하고 smooth한 것이 필수적이다. 특히 이러한 강유전체 박막을 silicon기판과 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ 와 같은 초전도성 박막사이의 완충막으로 사용되는 경우에는 완충막의 표면형상(surface morphology)이 매우 중요하다. 한편 이러한 특성들은 박막을 형성시킬 때 기판의 온도에 매우 의존한다. 따라서 이러한 강유전체 박막의 표면형상과 박막 형성시 기판온도를 변화시켰을 때의 상관관계를 연구하고자 하며 이 때 이러한 박막의 화학적인 조성을 분석하여 표면형상의 변화를 설명하고자 한다. 본 연구에서는 이러한 강유전체 물질중에서 특히 sputtering 법에 의하여 성장시킨 $\text{Pb}(\text{Ti}, \text{Zr})\text{O}_3$ (PZT)박막의 표면형상을 원자힘 현미경(Atomic Force Microscopy)를 이용하여 연구하고자 한다. 원자힘 현미경(AFM)은 원리가 단순하고 대기중에서 nanometer 수준의 분해능을 갖기 때문에 고체표면의 표면형상 및 거칠기를 결정하는 데 가장 강력한 수단중의 하나이다. 그리고 이러한 박막표면의 조성 및 박막의 depth profile을 X선 광전자 분광법(X-ray Photoemission Spectroscopy)을 이용하여 분석하고자 하였다[9, 10].

2. 실험방법

본 연구에서 분석할 PZT 박막시료는 $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 기판위에 single target을 사용한 RF magnetron sputtering법에 의하여 Ar과 O_2 의 비율이 9:1인 분위기에서 600 Å/hour의 속도로 성장시켰으며 이 때 진공 chamber내의 압력은 10mTorr를 유지하였다. 한편 박막의 성장온도는 실온과 300°C로 하였고 모두 추가로 15분동안 700°C에서 annealing을 시도하였다. 박막시료의 상확인을 위한 X선 회절 분석은 step scanning 기능을 갖는 회절 장치를 사용하여 행해졌으며 monochromator를 이용하여 $\text{Cu K}\beta$ line을 제거하고 $\text{Cu K}\alpha$ line만을 사용하였다. 박막시료의 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 피크들이 나타나는 선택적 방위(preferred orientation)을 보여주고 있으며 그 피크에 해당하는 2θ 값으로 미루어 보아 perovskite 구조를 갖는 PZT 박막이 형성되었음을 알 수 있다. 한편 이 시편의 표면형상은 Park Scien-

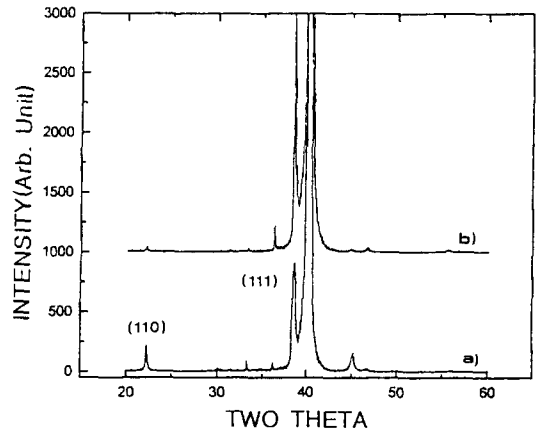


그림 1. $\text{Pt}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ 기판위에 성장시킨 PZT 박막의 X선 회절패턴. (a) 실온에서, (b) 300°C에서 각각 성장시킨 후 700°C에서 공히 annealing하였다.

tific Instrument Co.의 AFM을 이용하여 조사하였다. 이 때 AFM은 air ambient의 contact mode에서 10nN정도의 힘을 사용하였으며 스캔속도는 16Hz에서 32Hz를 사용하였다. XPS 분석은 Al $\text{K}\alpha$ 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 analyzer에 수직인 방향으로 하여 수집하였다. 한편 여기에서 각 원소들의 binding energy는 C 1s peak(285.0 eV)를 기준으로 하여 charge correction을 하였다. 한편 박막 내부의 조성을 알아보기 위하여 Ar ion으로 sputtering한 후에 XPS 스펙트럼을 얻었다. 이 때 전압은 3 kV이었으며 전류는 1 mA였다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 다른 온도에서 각각 성장시킨 PZT 박막의 이차원적인 AFM image($3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$)와 그 height profile을 보여주고 있다. 실온에서 성장시킨 PZT 박막의 경우 sub-micron의 크기를 갖는 반구형의 grain들을 표면에서 관찰할 수 있으나, 300°C에서 성장시킨 PZT 박막의 경우 이러한 반구형태의 grain들은 관찰할 수 없고 대신 micron크기의 flat한 island를 형성하고 있음을 알 수

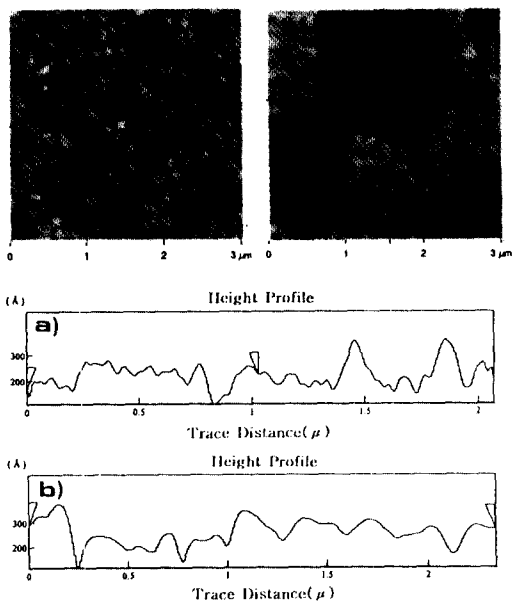


그림 2. Pt/SiO₂/Si(100)기판위에 (a) 실온에서, (b) 300°C에서 각각 성장시킨 PZT 박막의 이차원적인 AFM image (3 μm × 3 μm) 및 그 height profile.

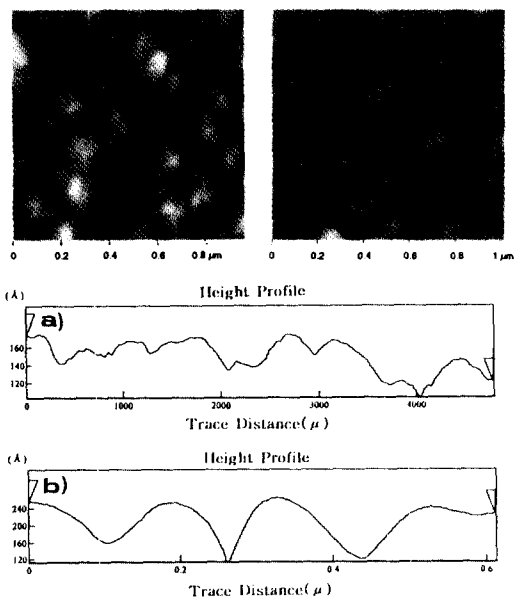


그림 3. Pt/SiO₂/Si(100)기판위에 (a) 실온에서, (b) 300°C에서 각각 성장시킨 PZT 박막의 확대된 이차원적인 AFM image (1 μm × 1 μm) 및 그 height profile.

있다. 한편 그림 3은 그림 2에서 보여준 시료를 좀 더 자세히 확대하여 본 이차원적인 AFM image(1 μm × 1 μm)

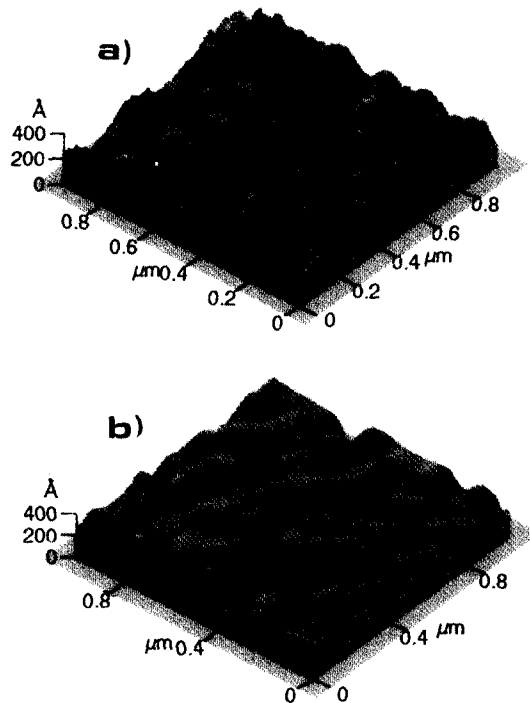


그림 4. Pt/SiO₂/Si(100)기판위에 (a) 실온에서, (b) 300°C에서 각각 성장시킨 PZT박막의 삼차원적인 AFM image (1 μm × 1 μm) 및 그 height profile.

와 그 height profile이다. 여기에서 height profile을 보면 실온에서 성장시킨 PZT 박막의 표면은 상당히 거친 반면, 300°C에서 성장시킨 PZT박막의 경우 표면이 상당히 평탄한 것을 관찰 할 수 있다. 그리고 그림 4는 그림 3의 AFM의 image를 삼차원적으로 보여준 것이다. 이 그림에서 박막의 성장온도가 다름에 따라 그 박막의 표면형상이 대조적으로 다르다는 것을 확연하게 보여주고 있다. 실온에서 형성된 PZT 박막의 경우에는 성장된 작은 grain들이 표면에 그대로 나타나 있는 것을 알 수 있으나, 300°C에서 형성된 PZT 박막의 경우에는 그러한 특성이 전혀 보이지 않고 대신 평탄한 표면만을 관찰할 수 있다. 즉 성장시의 온도가 높을수록 박막표면이 더 평탄해지는 것을 알 수 있는 데 이 것은 막이 형성되는 과정에서 표면에 존재하는 ad atom이 고온의 경우가 더 큰 mobility를 가지므로 surface energy가 낮은 flat한 표면을 형성하기가 더 쉽기 때문인 것으로 생각된다.

그림 5는 다른 온도에서 성장시킨 후 바로 그 PZT 박막시료 표면을 분석한 XPS 스펙트럼이며 각각 (a)는 실

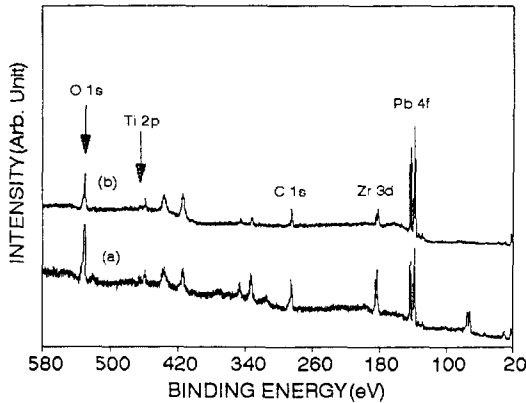


그림 5. Pt/SiO₂/Si(100)기판위에 성장시킨 PZT 박막의 XPS 스펙트럼. (a) 실온에서, (b) 300°C에서 각각 성장시킨 후 700°C에서 공히 annealing하였다.

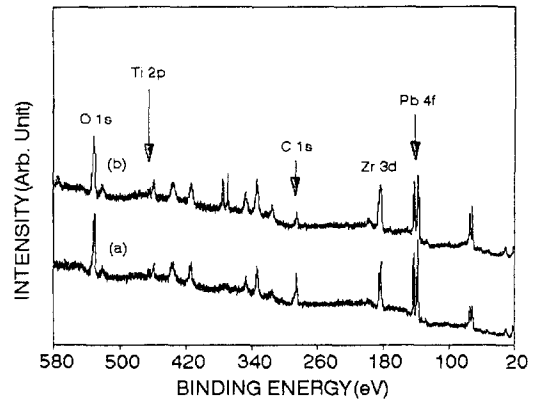


그림 7. Pt/SiO₂/Si(100)기판위에 300°C에서 성장시킨 PZT 박막의 XPS 스펙트럼. (a) 성장시킨 직후, (b) 50분동안 Ar ion으로 sputtering한 후.

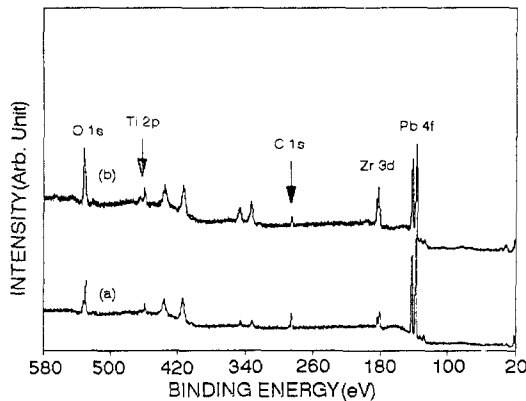


그림 6. Pt/SiO₂/Si(100)기판위에 실온에서 성장시킨 PZT 박막의 XPS 스펙트럼. (a) 성장시킨 직후, (b) 50분동안 Ar ion으로 sputtering한 후.

온에서 성장시킨 경우, (b)는 300°C에서 성장시킨 경우를 나타낸다. 이 그림에서 Pb 4f와 Zr 3d의 피크를 비교해 보면 300°C의 경우에 특히 Pb의 피크가 Zr의 그것보다 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 즉 이것은 300°C에서 성장시킨 PZT 박막의 경우가 실온에서 성장시킨 박막의 경우보다 표면에서 특히 Pb의 농도가 훨씬 높다는 것을 의미한다. 한편 그림 6의 (a)와 (b)는 각각 실온에서 성장시켜 700°C에서 annealing한 후 바로 얻은 PZT 박막 시료의 XPS 스펙트럼을 비교하면 Pb의 경우 표면에서 보다 박막내부에서 그 조성이 적었으나, Zr의 경우 그 반대로 박막내부의 조성이 표면보다 더 높음을 알 수 있다. 한편 그림 7에는 300°C에서 성장시켜 700°C에서

annealing한 후 (a)는 바로 얻은 PZT 박막시료의 XPS 스펙트럼이며 (b)는 50분동안 Ar ion으로 sputtering한 후의 XPS 스펙트럼을 보여주고 있다. 이 경우 그림 6에서와는 약간 다른 결과를 보여주고 있다. 즉 annealing직 후와 50분동안 sputtering한 후의 XPS 스펙트럼을 비교하면 그림 6의 경우와는 달리 Pb와 Zr의 조성이 박막 내부로 들어감에 따라 크게 변화가 없는 것을 알 수 있다.

그림 8은 각각 실온 및 300°C에서 성장시킨 PZT 박막의 XPS를 이용한 depth profile을 각 성분 원소별로 나타낸 것이다. 이 경우 각 원소의 atomic sensitivity factor는 조성이 다른 PZT 박막을 제작하고 Rutherford Backscattering Spectrometry(RBS)를 이용하여 그 박막의 정확한 조성을 결정한 후 XPS 결과와 비교하여 구하였다 [11]. 그림 8의 (a)는 실온에서 성장시킨 PZT 박막을 구성하고 있는 각 원소들의 XPS depth profile이다. 이 그림에서 보면 Pb 및 Zr을 제외한 다른 성분 원소들은 sputtering time의 증가에 따른 조성의 변화가 없음을 알 수 있다. 그리고 Pb의 경우에는 sputtering하기 전의 막표면의 조성이 sputtering한 후의 막내부의 조성보다 더 크나, Zr의 경우에는 Pb와 정반대로 막내부의 조성이 막표면의 조성보다도 더 크다는 사실을 알 수 있다. 한편 그림 8의 (b)는 300°C에서 성장시킨 PZT 박막을 구성하고 있는 각 원소들의 XPS depth profile이다. 이 경우에도 그림 8의 (a)의 경우와 같이 전반적으로 Pb 및 Zr을 제외한 다른 원소들은 막 내부로 들어감에 따라 그 조성의 변화가 거의 없었으나, Pb의 경우에는 표면에서의 조성이 막 내부의 조성보다 훨씬 큼을 알 수 있다. 그러나, Zr의 경우에

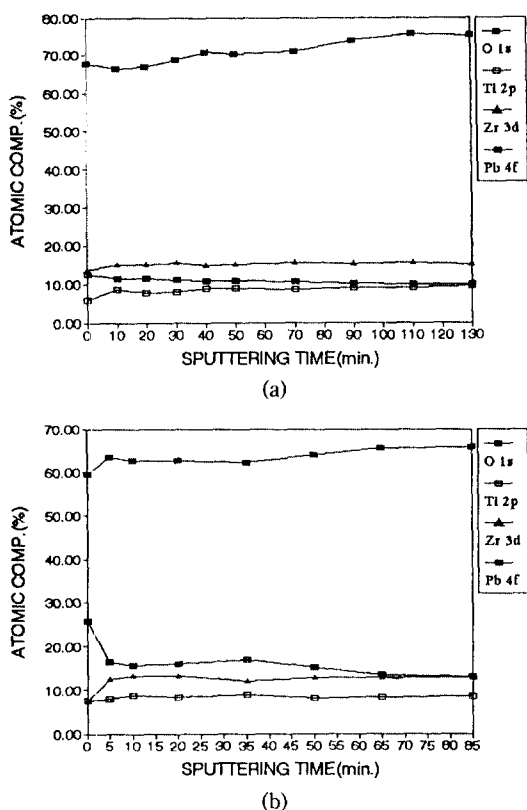


그림 8. XPS를 이용한 PZT 박막의 depth profile. (a) 실온에서, 그리고 (b) 300°C에서 각각 성장시킨 후 700°C에서 공히 annealing하였다.

는 오히려 표면에서의 농도가 막 내부의 농도보다 큼을 확인할 수 있다. 이 분석 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. 특히 300°C에서 성장시킨 PZT 박막의 경우 막막 표면과 내부와의 변화 차이가 훨씬 급격함을 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]. 표 1은 그림 5, 6 그리고 7에서 보여준 각 XPS 스펙트럼으로부터 구한 각 성분의 조성비를 나타낸다. 이 표에서 보여준 각 성분의 조성비에 의하면

표 1. 성장 조건에 따른 PZT 박막의 XPS 분석에 의한 표면 조성

성장온도	원소	Pb	Zr	Ti	O
- 실온	as-received	12.6	13.9	5.9	67.6
	50분 sputtering	10.2	14.3	8.4	67.1
- 300°C	as-received	25.1	7.4	7.5	60.0
	50분 sputtering	14.8	12.5	8.1	

Pb의 경우 성장시의 온도에 관계없이 표면의 조성이 막내부의 그것보다 항상 크다는 것을 확인할 수 있으며 특히 성장시의 기판온도가 높을수록 표면의 Pb 조성이 풍부하게 되는 효과가 더 증대되는 것을 알 수 있다. 다른 논문들에서도 이와 같은 결과가 보고되고 있는 데 이러한 표면에서의 Pb가 풍부한 것은 어떠한 특별한 박막 형성기술에서만 나타나는 것이 아니라 sputtering법이나 CVD법 등의 다양한 박막형성기술에서 공히 나타나는 현상으로 보인다[4, 12]. 한편 Zr의 경우에는 실온에서 성장되었을 때에 표면의 조성보다는 막내부의 조성이 상대적으로 약간 더 큰 것으로 보이며 300°C에서 성장된 경우에는 그 효과가 더 확실하게 들어나서 막내부의 Zr의 조성이 표면의 조성보다 상당히 큰 것을 확인할 수 있었다. 한편 Ti의 경우도 Zr과 유사한 경향을 띠고 있음을 관찰할 수 있다. 따라서 AFM에 의해 PZT 박막의 표면형상을 관찰하였을 때 300°C에서 성장시킨 경우가 실온에서 형성된 경우보다 표면이 더 flat하고 smooth한 것을 알 수 있었으며 이 때에 이 원인을 ad atom의 mobility로서 설명하였다. 즉 박막의 표면은 그 표면적을 작게 함으로써 그 표면 에너지를 낮추려고 하는 경향이 있다. 따라서 박막의 성장온도가 높은 경우에는 ad atom의 mobility가 커서 성장온도가 낮은 경우보다 평탄한 표면형상을 가지는 것으로 판단된다. 그러므로 이 XPS 스펙트럼의 분석결과에 의하면 이 ad atom의 주된 원자는 Pb인 것으로 추측되며 실제 Pb의 증기압이 다른 원자의 그것보다는 가장 크다.

4. 결 론

실온에서 형성된 PZT박막의 표면은 반구형태의 grain 특성을 보이는 반면 300°C이상의 고온에서 형성된 PZT 박막의 경우 이러한 grain 특성을 보이지 않으며 flat하고 smooth한 표면특성을 나타내었다. 이 때 고온

에서 형성된 PZT 박막이 flat한 이유는 ad atom이, 특히 증기압이 가장 큰 Pb가 고온에서 더 큰 mobility를 가지고 있으므로 비교적 작은 surface energy를 가지는 flat한 평면이 더 쉽게 형성되기 때문으로 생각된다.

한편 이러한 박막의 XPS 분석결과로부터 sputtering 방법에 의해 성장시킨 박막의 경우에 표면의 Pb가 박막 내부보다도 풍부하다는 것을 알 수 있었으며 특히 성장 온도가 더 높을수록 그 경향이 심하였다.

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. S. Hazumi, T. Asano, M. Hattori, H. Nakashima, I. Kobayashi, and M. Okada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**(1), No. 9B, 5086 (1995).
7. H. Doi, and T. Atsuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **34**(1), No. 9B, 5105 (1995).
8. K. Hayashi, M. Shimizu, and T. Shiosaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**(1), No. 9B, 4122 (1993).
9. S. -G. Yoon, J. -D. Park, J. H. Choi, and H. -G. Kim, *J. Vac. Sci. Technol. A* **9**(2), 281 (1991).
10. D. H. Lee, Y. S. Lee, W. I. Yi, J. K. Lee, and H. J. Jung, *J. Kor. Cer. Soc.* **31**, 1577 (1994).
11. Y. K. Kim, J. S. Park, J. W. Choo, B. C. Sohn, and J. K. Lee, in preparation.
12. H. Adachi, and K. Wasa, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **200**, 103 (1990).