

## PbTiO<sub>3</sub> 졸-겔 박막의 화학분석

김승현 · 김창은\* · 심인보 · 오영제

한국과학기술연구원 세라믹스연구부

\*연세대학교 세라믹공학과

(1996년 1월 8일 접수)

### Chemical Analysis of Sol-Gel Derived PbTiO<sub>3</sub> Thin Film

Seung-Hyun Kim, Chang-Eun Kim\*, In-Bo Shim and Young-Jei Oh

Div. of Ceramics, Korea Institute of Sci. and Tech.

\*Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.

(Received January 8, 1996)

#### 요 약

Diethanolamine 착체를 이용하여 sol-gel법으로 제조한 강유전성 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 열처리 온도에 따른 조성 및 구성원소의 거동을 확인하기 위하여 EPMA와 XPS를 이용하여 표면화학분석을 행하였다. 열처리온도가 700°C 이상에서는 Pb의 휘발이 급격하게 일어남을 관찰할 수 있었으며 Pb : Ti 비율은 34 : 66이었다. 또한, Ar<sup>+</sup>로 depth profile 함에 따라 표면에서의 Pb의 양은 박막내부로 들어감에 따라 감소하고 Ti의 양이 상대적으로 증가하였다.

#### ABSTRACT

A sol-gel derived ferroelectric PbTiO<sub>3</sub> thin film was synthesized by using diethanolamine (DEA) as a complexing agent. Surface chemical analyses were examined in order to study the effect of heating temperature on the composition of thin film by EPMA and XPS. A rapid volatilization of lead was observed in the films fired at 700°C or higher, and the ratio of Pb : Ti was found to be 34 : 66. A depth profile by Ar<sup>+</sup> showed that the Ar sputtering decreased Pb amount of inner part of the film, resulting in Ti-rich phase near the surface of the film.

**Key words:** Sol-gel, Ferroelectric, PbTiO<sub>3</sub>, EPMA, XPS

#### 1. 서 론

본 연구에서는 SiO<sub>2</sub>에 비하여 50~250배 정도의 높은 유전율을 보유하고 있는 강유전성 물질을 사용하여 capacitor의 면적을 축소시키고 이로인해 기존의 stack형 혹은 trench형의 난이도가 높은 공정을 평판형 capacitor로 전환하여 고집적도의 DRAM 및 FRAM<sup>1-3)</sup>(ferroelectric random access memory) 제조를 실현하고자 초전성과 압전성이 우수한 Pb계 강유전성 박막을 기본재료로 선택하였다. 이 중 PbTiO<sub>3</sub>는 PZT, PLT, PLZT 및 다른 Pb계 강유전성 재료<sup>1-6)</sup>의 기본조성을 갖는 물질로서 Pb계 강유전성 박막의 산업적 응용을 위해서는 이들 박막의 증착 특성과 물성 파악이 선행되어야 한다. PbTiO<sub>3</sub>나 PZT는 높은 작동 전압이 요구되고 사용 면적의 제한으로 기억소자 분야에 많이 이용되지 못했

던 벌크 형태와는 달리 박막화하면 넓은 면적을 쉽게 얻을 수 있으며 높은 전장에서도 활용할 수 있다. 더우기 PbTiO<sub>3</sub>와 PZT 박막은 기존의 SiO<sub>2</sub>나 SiO<sub>2</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 이중 박막에 비하여 유전상수가 훨씬 크므로 동일한 두께에 20~250배 이상의 전하 저장용량을 확보할 수 있다<sup>7-9)</sup>. 그리고, Si wafer 위에 이들 박막을 증착시키면 주위 회로들과도 전기적으로 연결할 수 있기 때문에 다른 복잡한 조성의 어느 물질들보다도 실제 소자로의 응용에 가장 근접한다고 볼 수 있다. 그러나, 현재까지 Pb계 강유전성 박막이 실용화된 예는 극히 드물다. 그 이유는 박막 제조시에 Pb가 기판 내로 확산되어 들어가거나 기판과의 반응을 통해, 강유전성을 나타내는 perovskite 구조의 생성을 억제하여 전기적 특성을 저하시키고 기판의 불안정성으로 인해 균열을 야기시키는 등 전반적인 물성의 저하를 가져오기 때문이다<sup>6,10-15)</sup>. 따라서, Pb계

강유전성 박막을 기억소자 분야에 응용하기 위해서는 이들의 열처리온도에 따른 조성의 변화와 구성원소들의 거동, 특히 휘발성이 높은 Pb원자의 거동을 분석하여 고온에서의 물성저하의 원인을 분석하는 것이 매우 중요하다. 본 연구에서는 sol-gel 스프인코팅법으로 제조한 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 조성을 EPMA(Electron Probe Micro-Analysis)로 분석하여 Pb의 휘발이 급격하게 일어나는 열처리온도를 확인하고, 또한 그 온도에서의 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy) 분석을 통하여 박막 구성원소들의 깊이에 따른 결합상태 및 확산거동 등을 확인하고 원인을 분석하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. PbTiO<sub>3</sub> 박막의 제조

PbTiO<sub>3</sub> 코팅용 sol을 제조하기 위한 출발물질로는 lead acetate trihydrate, titanium isopropoxide(TIP), 용매로는 isopropanol(IPA), alkanolamine 계열인 diethanolamine(DEA) 1몰을 착체로 사용하였으며, 촉매로는 0.1몰의 nitric acid(HNO<sub>3</sub>)를 사용하여 0.2몰 농도의 코팅용 sol을 제조하였다. 제조된 sol은 여과시킨 후 2×2 cm<sup>2</sup>으로 절삭한 Si/SiO<sub>2</sub>/Pt 기판위에 3000 rpm의 속도로 30초간 회전시켜 스프인코팅을 하였다. 이 박막을 80°C의 hot plate에서 1차건조를 하여 용매를 먼저 제거한 후 450°C로 재건조를 함으로써 유기물을 연소 시켰다. 이 공정을 여러번 반복하여 약 0.3 μm의 두께의 박막을 제조한 후 2°C/min의 승온속도로 O<sub>2</sub> 분위기하에서 각각 450°C, 550°C, 650°C, 700°C, 750°C로 30분간 열처리하여 최종적인 PbTiO<sub>3</sub> 세라믹스 박막을 제조하였다. 본 연구에서 사용된 제조방법은 이미 여러번 보고<sup>5,6)</sup>한 바 있으므로 상세한 내용은 생략하기로 한다.

### 2.2. 분석 및 측정

PbTiO<sub>3</sub> 박막의 조성 및 휘발여부를 알아보기 위하여 박막시편의 두께를 1 μm 이상으로 제조한 뒤 EPMA(JEOL, Superprobe 753)을 이용하여 분석하였다. 또한 박막 표면의 화학상태를 분석하기 위하여 XPS(ESCALAB 200R, VG scientific Co. USA)를 사용하였다. XPS 분석은 250 watt의 Mg Kα(1253.6 eV) radiation을 에너지원으로 사용하였으며 박막표면과 내부의 원소확인을 위하여 1100-0 eV의 binding 전 에너지 영역에서 wide scan을 행하였다. 이때 광전자 유효 탈출 깊이(Effective escape depth of photoelectron)는 5~50 Å이었으며, 특정원소의 화학적 정보를 얻기 위하여 특정의 binding

에너지 영역에서 narrow scan을 함과 동시에 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 Ar 이온의 에칭에 의한 damage 효과 및 박막 내부상태를 알아보기 위하여 5분, 10분간 에칭한 후 wide, narrow scan을 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. EPMA에 의한 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 조성분석

Fig. 1은 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 열처리온도에 따른 EPMA 분석결과이다. EPMA를 통한 분석원리<sup>7,8)</sup>를 간단히 설명하면 다음과 같다. 높은 에너지로 가속된 전자선을 분석하고자 하는 시편의 표면에 조사하면 조사된 전자들은 시편의 내부에서 비탄성 산란을 유발하여 에너지를 잃게되고, 이러한 에너지는 시편을 구성하고 있는 원자들에 흡수되어 원자들을 여기시킨다. 여기된 원자는 상당히 빠른 시간내에 다시 기저상태로 되돌아 가며, 이때에 각 원소의 종류에 의해 결정된 고유의 특성 X-선을 발생시킨다. 특성 X-선의 에너지 크기는 원소의 종류와 원자의 전자각들간의 천이에 따라 고유하게 정해져 있으므로 이 특성 X-선의 에너지 크기를 측정하면 시편을 구성하고 있는 원소의 종류를 알 수 있다. 이와같은 특성 X-선의 발생은 원자의 에너지 상태간의 천이에 의해 생기는 Auger 전자의 발생과 경쟁적인 상태에 있는데 원자번호가 큰 원소일 수록 특성 X-선의 발생확률이 높기 때문에 원자번호가 높은 금속원소들간의 상대적인 정량비 분석의 경우 Auger 분석의 경우보다 오차의 확률이

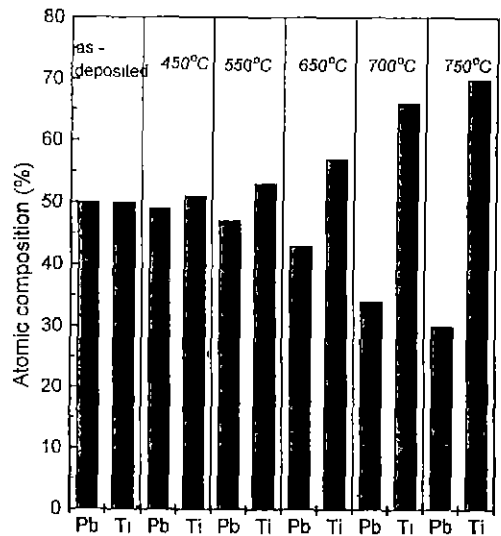


Fig. 1. EPMA of the PbTiO<sub>3</sub> thin films as a function of annealing temperatures.

낮다고 볼 수 있다. EPMA 분석결과 PbTiO<sub>3</sub> 박막과 기판계면에서의 Pb : Ti의 비율은 as deposited 박막의 경우에는 50 : 50으로 정확한 화학양론적 수치를 보였으며, 450°C에서 열처리한 박막은 49 : 51, 550°C에서 열처리한 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 경우에는 47 : 53, 650°C에서 열처리 하였을 때는 43 : 57로 비교적 Pb의 휘발이 적고 균일한 조성을 나타내었다. 그러나, 700°C의 열처리에서는 34 : 66, 750°C에서는 30 : 70으로 Pb의 휘발이 급격하게 일어남을 나타내었다.

3.2. PbTiO<sub>3</sub> 박막의 화학분석

EPMA 분석결과, Pb의 휘발로 인해 현저한 조성비의 불일치를 나타내는 700°C에서 열처리한 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 표면과 내부의 화학 조성 및 chemical shift, chemical bonding등에 대한 상태를 알아보기 위하여 X-선 광전자 분광기(XPS)를 이용하여 분석을 행하였다. XPS분석법<sup>17)</sup>은 화학적 조성의 신뢰도는 낮을지라도 거의 모든 원소에 대하여 0.1 at%의 sensitivity를 가지고 있으며, 원자번호가 낮은 원소에 대한 sensitivity가 높고, 화학적 조성, core electron의 결합에너지와 산화상태등 유용한 정보를 제공하는 표면 분석법이다.

3.2.1. Wide scan 원소분석

일반적으로 원소의 확인을 위해서는 XPS의 전 에너지 scan 영역(1100-0 eV)을 사용하며, 이때 각 원소의 원자는 고유한 내각전자의 결합에너지 값을 가지므로 시료의 구성원소를 확인할 수 있다. 가장 일반적으로 사용되는 방법은 carbon의 C 1s core level의 위치를 확인하여 절대 결합에너지를 결정하고, 표준 carbon의 C 1s core level의 결합에너지는 284.5 eV 또는 285.0 eV를 사용한다. 본 실험에서는 표준 carbon의 C1s core level의 결합에너지 285.0 eV를 이용하여 보정을 수행하였다. Fig. 2는 PbTiO<sub>3</sub> 박막 표면의 1100-0 eV 결합에너지 영역에서의 wide scan XPS 스펙트럼을 나타내고 있으며, Fig. 3, 4는 PbTiO<sub>3</sub> 박막 표면위의 오염물질을 제거하고 박막 내부의 상태를 알아보기 위하여 각각 5분과 10분동안 Ar 이온으로 에칭한 후의 wide scan XPS 스펙트럼을 나타내고 있다. XPS 스펙트럼에 나타난 피크들의 원소 확인을 위하여 박막으로부터 나타날 수 있는 가능한 모든 원소에 대하여 먼저 C 1s, O 1s 피크의 존재를 확인한 후 세기가 큰 피크에서 세기가 작은 피크들을 확인하는 순서로 분석을 수행하였다. 이때 시료로부터 검출 가능한 원소에 따른 결합에너지의 영역은 다음과 같다.

Oxygen: 1s(531 eV), 2s(23 eV)

Titanium: 2s(561 eV), 2p1/2(460 eV), 2p3/2(454 eV),

3s(59 eV), 3p(33 eV)

Lead: 4s(893 eV), 4p1/2(460 eV), 4p3/2(644 eV), 4d3/

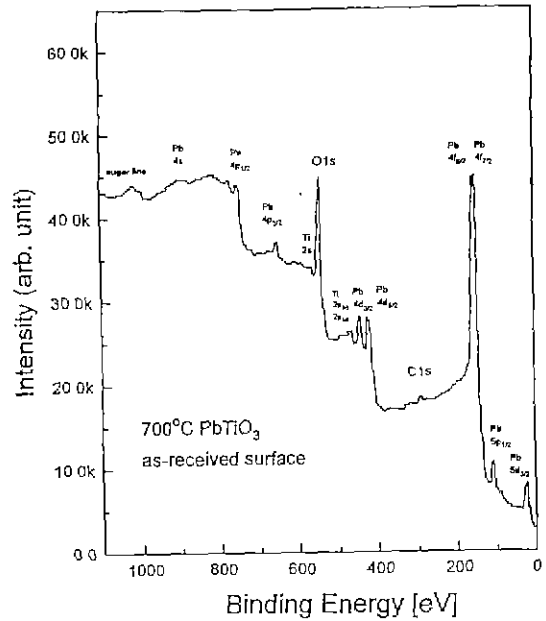


Fig. 2. The X-ray photoelectron spectra of as-received surface of the PbTiO<sub>3</sub> thin film heat-treated at 700°C.

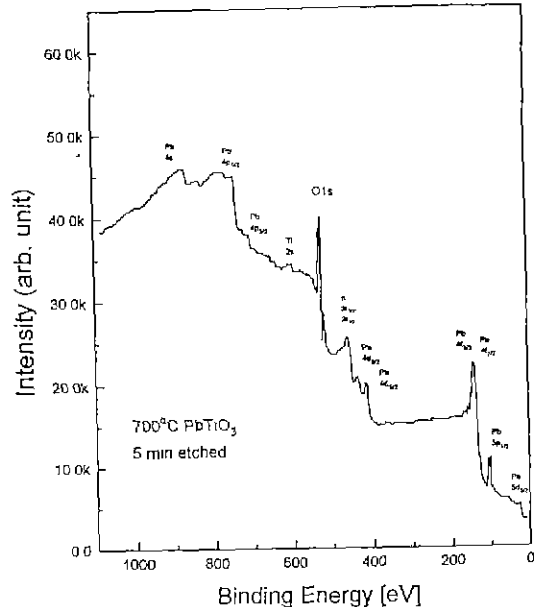
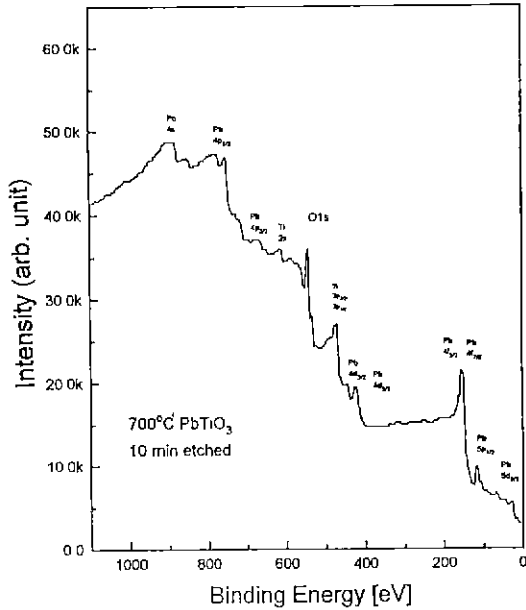


Fig. 3. The X-ray photoelectron spectra of 5 min. etched surface of the PbTiO<sub>3</sub> thin film heat-treated at 700°C.



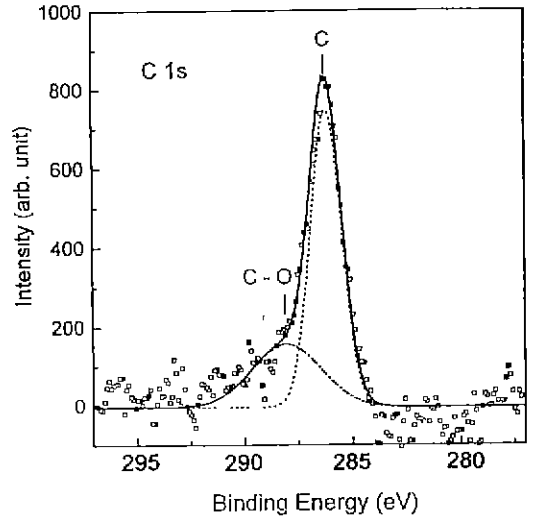
**Fig. 4.** The X-ray photoelectron spectra of 10 min. etched surface of the PbTiO<sub>3</sub> thin film heat-treated at 700°C.

2(434 eV), 4d5/2(412 eV), 5s(150 eV), 4f5/2(142 eV), 4f7/2(137 eV), 5p1/2(107 eV), 5p3/2(84 eV), 3d3/2(21 eV), 5d5/2(18 eV)

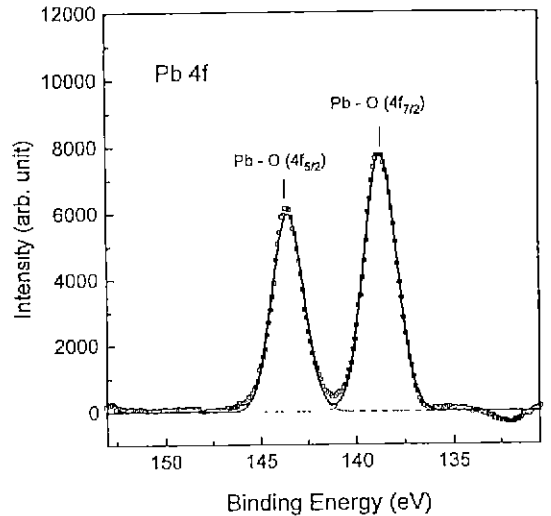
표면의 wide scan XPS 스펙트럼에서는 C 1s, O 1s, Pb(4s, 4p, 4d, 4f, 5d), Ti(2s, 2p)의 원소를 확인할 수 있으며, Ar 이온으로 에칭한 후의 스펙트럼에서는 carbon이 존재하지 않았으며, Pb의 경우는 에칭시간의 증가에 따라서 점차 감소하는 경향을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 또한, PbTiO<sub>3</sub> 박막 표면에 존재하던 carbon C 1s 피크는 Ar<sup>-</sup> 에칭한 후에는 전혀 존재하지 않는 것으로 보아 표면에 존재하는 carbon은 박막제조 공정중에 발생하는 불순물의 영향 때문이라고 생각되어진다.

### 3.2.2. Narrow scan 원소분석

Core level XPS 스펙트럼은 원소의 정량적인 유용한 정보와 화학결합 상태, 화학양론등의 유용한 정보를 제공한다. Fig. 5는 PbTiO<sub>3</sub> 박막 표면에 존재하는 carbon C 1s core level의 스펙트럼을 나타내고 있다. 일반적으로 박막에 존재하는 carbon 피크의 근원은 박막표면의 오염에 의한 결과이며, 본 실험에 사용한 PbTiO<sub>3</sub> 박막에서는 C-O 결합이 존재하여 C 1s 피크의 선포의 증가와 chemical shift의 원인을 제공한다. Carbon 피크의 분석을 통하여 C 1s 피크의 중심은 291.18 eV, C-O 결합



**Fig. 5.** The narrow scan X-ray photoelectron spectra of the C 1s peak of PbTiO<sub>3</sub> thin film.



**Fig. 6.** The narrow scan X-ray photoelectron spectra of the Pb 4f peak of PbTiO<sub>3</sub> thin film. (as-received)

피크의 중심은 293.05 eV로 나타났으며, 이때 보정값은 6.18 eV, FWHM(Full Width Half Maximum)은 1.42, 3.18로 나타났다. Fig. 6은 PbTiO<sub>3</sub> 세라믹스 박막 표면의 as-received Pb 4f core level의 narrow scan 스펙트럼이다. Pb 4f core level 스펙트럼은 특성 spin-orbit split에 의하여 Pb 4f(7/2)와 Pb 4f(5/2)의 두개의 분리된 피크로 나누어지며, 이때 각 피크의 위치는 138.71 eV와 143.51 eV, FWHM는 1.66, 1.65로 나타났다. 분리된 Pb 4f(7/2)

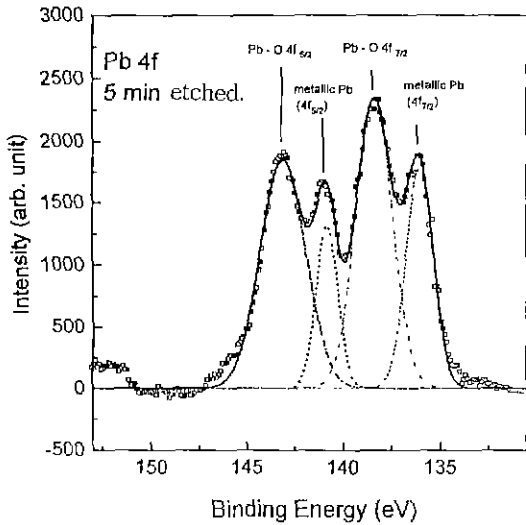


Fig. 7. The narrow scan X-ray photoelectron spectra of the Pb 4f peak of PbTiO<sub>3</sub> thin film. (5 min. etched)

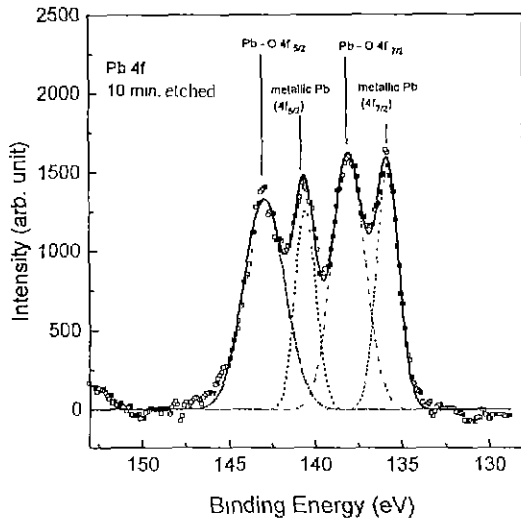


Fig. 8. The narrow scan X-ray photoelectron spectra of the Pb 4f peak of PbTiO<sub>3</sub> thin film. (10 min. etched)

와 Pb 4f(5/2) 피크와의 결합에너지 차는 4.8 eV로 나타났다. Fig. 7, 8은 각각 5분과 10분동안 Ar 이온으로 에칭한 후의 Pb 4f core level에 대한 narrow scan 스펙트럼을 나타내고 있으며, Gaussian curve fitting 결과 Pb 4f(5/2) 피크는 두 개의 결합상태로 분리되어 질 수 있다. 143.09 eV의 결합상태는 Pb-O 임을 확인할 수 있고, 140.82는 Pb 주위에 산소보다 낮은 전기음성도를

갖는 물질과의 결합에 의한 피크임을 알 수 있다. 일반적으로 Pb-Pb 피크와 Pb-O 피크의 chemical shift는 2.34 eV로 나타나며, 따라서 140.82 eV의 피크는 metallic Pb 상태에 의한 것임을 알 수 있다. Ar 이온 빔을 사용하여 PbTiO<sub>3</sub> 세라믹스 박막 표면을 에칭한 경우 Pb 4f core level 피크의 모양이 as-received에서의 피크의 모양이 완전하게 다르게 나타남을 알 수 있었는데, 이때 Pb 4f core level은 4개의 Gaussian 피크의 합으로 생각할 수 있다. Ar 이온 빔 에칭 후 Pb-O의 결합에 나타나는 부가적인 두개의 피크는 metallic Pb 4f core level에 의한 것이라 생각되며, metallic Pb 4f core level은 이온의 충격에 의하여 Pb<sup>2+</sup>가 metallic Pb로 환원된 결과에 기인된 것으로 사료된다. Mukhopadhyay 등<sup>18)</sup>은 PZT 박막에서 이온의 충돌에 의하여 박막의 표면에 metallic Pb가 나타나며, sputtering이 진행될 수록 박막의 표면에서 검출할 수 있는 Pb는 금속의 성질을 갖는다고 보고되고 있다. Ar 이온은 가벼운 경우를 제외한 금속산화물에서 산소를 sputter 하려는 성질을 가지고 있다. 이러한 한 원소에 대한 sputter 성질은 시료의 구성물의 화학적 상태 변화와 밀접한 관계를 가지고 있으며, 대부분의 산화물들은 낮은 산화상태로 변화하게 된다. 이러한 관점에서 복잡한 Pb 4f core level 스펙트럼은 두개의 산화물과 2개의 metallic 결합으로 deconvolution 되어야만 합당하리라 판단된다. 일반적으로 에칭 시간의 증가에 따라서 Pb-O 피크의 높이는 감소하는 경향을 보이고 있으며, 상대적으로 Metallic Pb 피크의 경우는 시간의 증가에 따라서 점차 증가하는 것으로 나타났다. 따라서 일정한 깊이 조성을 갖는 PbTiO<sub>3</sub> 박막에 대한 Ar 이온 에칭시 에칭 시간의 증가에 따른 PbTiO<sub>3</sub> 박막에의 조성변화가 관찰되어 진다. 이는 Ar<sup>+</sup> 에칭에 의한 damage로 박막내의 산소가 감소되어 나타나는 결과로 생각된다.

Fig. 9, 10, 11은 PbTiO<sub>3</sub> 박막에서 Ti 2p core level의 as-received, 5분, 10분간 Ar<sup>+</sup> 에칭한 후의 narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. PbTiO<sub>3</sub> 박막 내부에서의 Ti 2p core level에 대한 피크 fitting은 core band 와 valence band의 상호작용을 포함하는 여러가지 물리적 효과에 의하여 매우 복잡하게 나타난다. 박막 표면에서의 Ti 2p core level 피크의 위치는 458.47 eV와 464.06 eV의 두 피크로 분석을 수행하였으며, 이 피크는 Ti-O의 결합에 의하여 나타난 것으로 박막의 표면층에는 TiO<sub>2</sub>만이 존재함을 나타내고 있다. 이때 Ti 2p(3/2)와 Ti 2p(1/2) 피크사이의 결합에너지 차이는 5.59 eV, FWHM은 1.65, 2.02로 나타났다. 그러나, Ar 이온으로 에칭한 경우 Ti

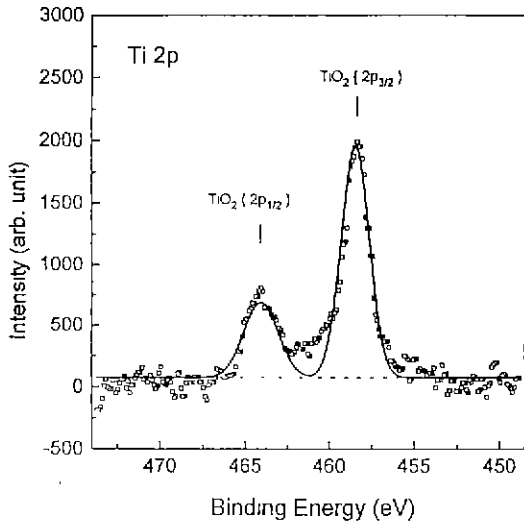


Fig. 9. The narrow scan X-ray photoelectron spectra of the Ti 2p peak of PbTiO<sub>3</sub> thin film. (as-received)

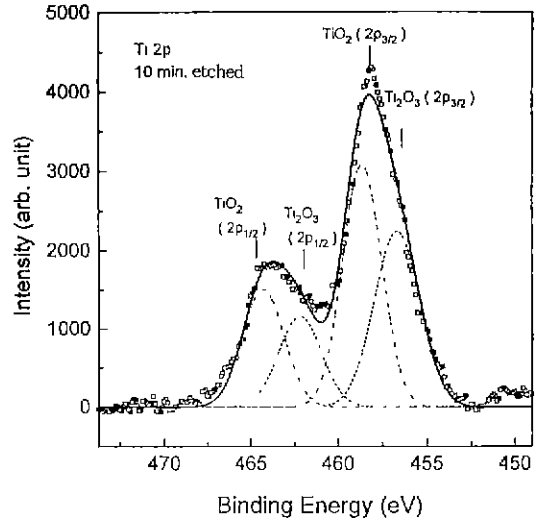


Fig. 11. The narrow scan X-ray photoelectron spectra of the Ti 2p peak of PbTiO<sub>3</sub> thin film. (10 min. etched)

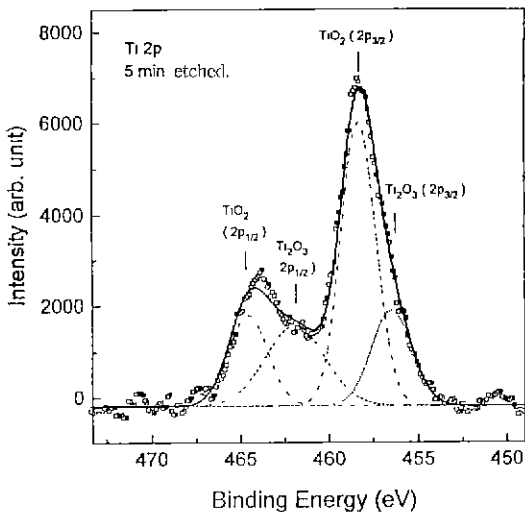


Fig. 10. The narrow scan X-ray photoelectron spectra of the Ti 2p peak of PbTiO<sub>3</sub> thin film. (5 min. etched)

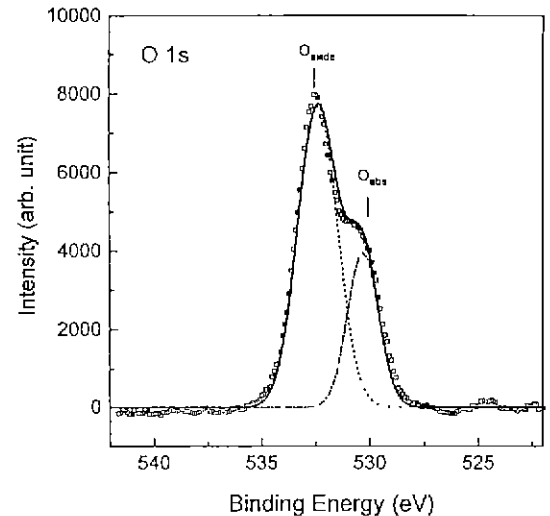


Fig. 12. The narrow scan X-ray photoelectron spectra of the O 1s peak of PbTiO<sub>3</sub> thin film. (as-received)

2p core level 스펙트럼에서 이온 충돌에 의하여 발생한 피크는 폭이 넓어지는 경향을 나타내고 있으며, 이는 박막내부에 다른 산화상태가 존재함을 나타내고 있다. 이는 표면에 존재하는 TiO<sub>2</sub>의 Ti 원자가 +4가에서 다른 원자가로의 변화를 나타내고 있으며, 실제적으로 거의 대부분의 perovskite 상태에서 Ti<sup>4+</sup> 이온은 sputter 할 경우 낮은 valence state로 변화되며, 표면에서의 산소의

손실은 존재하지 않는다고 보고되고 있다<sup>15)</sup>. Fig. 10, 11에서 볼 수 있듯이 Ar 이온으로 에칭할 경우 Ti 2p(3/2) 피크에는 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub> 결합이 각각 혼재해 있음을 알 수 있다. 관찰된 피크 위치 및 기준 FWHM에 의한 Gaussian curve fitting을 수행한 결과 Fig. 10, 11과 같이 정량적으로 분리해 낼 수 있다. 이러한 과정으로 처음에 TiO<sub>2</sub>으로 나타나던 것이 Ar 이온으로 에칭을 진행시킬

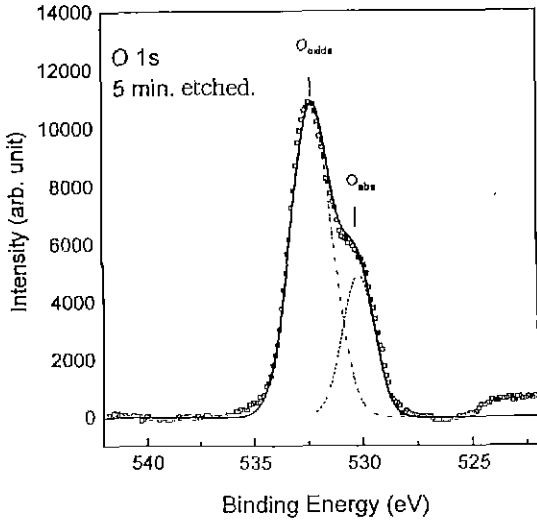


Fig. 13. The narrow scan X-ray photoelectron spectra of the O 1s peak of PbTiO<sub>3</sub> thin film. (5 min. etched)

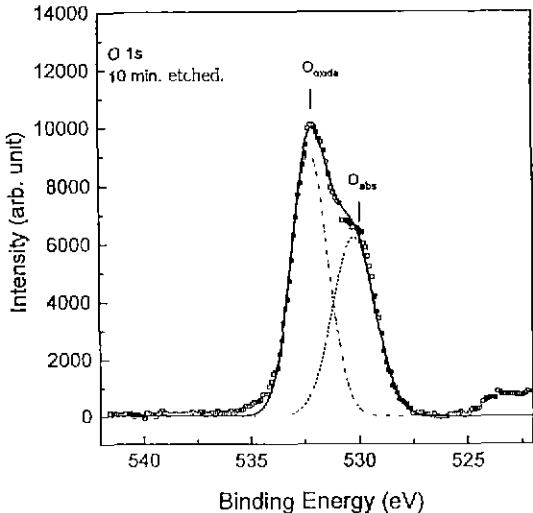


Fig. 14. The narrow scan X-ray photoelectron spectra of the O 1s peak of PbTiO<sub>3</sub> thin film. (10 min. etched)

수용 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 반응물로 변화됨을 알 수 있다.

Fig. 12, 13, 14는 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 제조공정 중의 흡착에 의한 산소와 PbTiO<sub>3</sub> 박막내의 여러가지 (Pb, Ti) 산화물에 의한 것으로 추정되는 O 1s core level의 as-received, 5분, 10분 Ar 에칭 후의 스펙트럼을 나타낸 것이다. O 1s core level의 피크는 두개의 피크가 중첩되는 것으로 나타나며 이때 Gaussian curve fitting 결과 피크

Table 1. Atomic Composition of Each Element as a Function of Ar<sup>-</sup> Etching Time.

	Pb	Ti	O	C
before Ar <sup>+</sup> etching	10.230	3.669	14.184	71.918
5 min. Ar <sup>+</sup> etching	5.447	11.017	83.506	
10 min. Ar <sup>+</sup> etching	4.412	13.067	81.981	

위치는 as-received에서 Ooxid 532.39 eV, Oabs 530.39 eV로 나타났다. FWHM 및 면적은 etching 시간의 증가에 따라서 점차로 증가하는 것을 알 수 있으며, 결합에너지는 전반적으로 높은 에너지 쪽으로 이동함을 관찰할 수 있었다.

3.2.3. PbTiO<sub>3</sub> 박막의 정량분석

PbTiO<sub>3</sub> 세라믹스 박막의 표면에서와 박막내부에서의 화학양론을 알아보기 위하여 정량분석을 수행하였다. 먼저 raw data의 background를 제거시켰다. background 제거는 부정확하게 실행할 경우 피크의 왜곡을 발생시키므로 주의를 기울여 실행하여야 하며, 가장 손쉬운 방법으로는 스펙트럼의 처음 값과 마지막 값을 잇는 직선으로 그려지는 linear background를 제거하는 방법이다<sup>17)</sup>. 이와같이 background removal 과정을 거쳐 Gaussian function에 의하여 curve fitting을 수행함으로써 Pb 4f, Ti 2p, O 1s의 면적을 구하여 정량분석의 data로 삼았다. 측정되는 시편이 균일하다고 가정하면 특정환 피크에서의 초당 광전자의 수는 다음과 같다.

$$I = n f \sigma \theta y \lambda A T \tag{1}$$

여기서 n은 단위 부피당 원소의 수, f는 x-ray flux, σ는 단위 부피당 특정한 atomic orbital의 photoelectric cross-section, θ는 angular efficiency factor, y는 광전자 효율과 관련되는 과정의 효율, λ는 광전자의 mean free path, A는 광전자가 검출되는 면적, T는 방출되는 전자의 detection efficiency를 나타낸다. 이를 다시 쓰면 다음과 같다.

$$n = I / f \sigma \theta y \lambda A T \tag{2}$$

이 식에서 분모는 각 측정장비마다 다르고 원소마다 다르므로 이를 atomic sensitivity factor라 한다. 두개의 원소로부터의 피크를 고려하여, 다음과 같이 정량분석에 이용되는 식을 얻을 수 있다.

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{I_1/S_1}{I_2/S_2} \quad (3)$$

일반적으로 i개 원소에 적용하면 특정한 원소 X의 atomic fraction을 얻을 수 있다.

$$C_x = \frac{n_x}{\sum n_i} = \frac{I_x/S_x}{\sum I_i/S_i} \quad (4)$$

따라서 각 원소의 피크의 면적과 atomic sensitivity factor를 알면 atomic fraction에 관한 정보를 얻을 수 있다 이러한 관계를 이용하여 PbTiO<sub>3</sub> 박막의 표면에서와 5분간, 10분간 Ar<sup>+</sup> 에칭한 경우 질량분석을 수행하였으며, 이들 결과를 Table 1에 나타내었다. Atomic sensitivity factor는 일반적으로 원소 특성 및 분석기기에 의하여 결정되어지며 본 실험에서는 준비된 기준시료 (Reference sample)로부터 계산된 값을 사용하였으며, 그 값은 Pb : 6.968, Ti : 1.798, O : 0.711이었다.

#### 4. 결 론

이상에서 분석한 결과를 종합해 볼 때, PbTiO<sub>3</sub> 박막의 표면영역에서의 화학조성은 박막의 내부에서의 화학 조성과 큰 차이를 나타내고 있으며, 표면영역에서는 내부보다 Pb가 rich 한 상태를 알 수 있었다. 표면에 존재하던 carbon은 공정 중의 불순물에 의한 것으로 Ar<sup>-</sup>로 에칭한 후 박막의 내부에는 존재하지 않았으며, Ti는 표면에서 박막내부로 들어갈수록 증가함을 알 수 있었다. 이와같은 결과는 다소 오차는 있으나 EPMA 분석에서 700°C부터 Pb : Ti의 화학양론적 조성비가 Pb의 휘발 및 확산에 의해 급격히 불일치하고 있는 사실을 입증하고 있으며 Si/SiO<sub>2</sub>/Pt 기판을 사용했을 때에는 700°C 이상에서의 사용이 제한되고 확산장벽용 완충막이나 전극의 새로운 개발로 개선이 불가피함을 간접적으로 나타내었다.

#### REFERENCES

- 1 M.E. Lines and A.M. Glass, "Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials," Clarendon Press, Oxford, 599 (1977).
- 2 L.H. Parker and A.F. Tasch, "Ferroelectric Materials for 64 Mb and 256 Mb DRAM," *IEEE Circuits and Devices Magazine*, 17-26 (1990).
- 3 M.H. Francomb, "Ferroelectric Films and Their De-

- 4 J.F. Scott and C.A. Paz de Araujo, "Ferroelectric Memories," *Science*, **246**, 1400 (1989).
- 5 S.H. Kim, C.E. Kim and Y.J. Oh, "Preparation of PbTiO<sub>3</sub> Thin Films Using an Alkoxide-Alkanolamine Sol-Gel System," *J. Mater. Sci.*, **30**, 5639-5643 (1995).
- 6 T. Atsuki, N. Soyama, G. Sasaki and T. Yonezawa, "Surface Morphology of Lead-based Thin Films and Their Properties," *Jpn. J. Appl. Phys.*, **33**, 5196-5200 (1994).
- 7 C.E. Land, M.A. Buttler and S.J. Martin, "New Devices Using Ferroelectric Thin Films," *IEDM*, 251-254 (1989).
- 8 B.S. Kwak, E.P. Boyd and A. Erbil, "MOCVD of PbTiO<sub>3</sub> Thin Films," *Appl. Phys. Lett.*, **53**, 1702 (1988).
- 9 S.H. Kim, "Preparation of Pb-based Ferroelectric Thin Films and Effect of Buffer Layer by Sol-Gel Spin Coating Method," Ph. D. Thesis, Yonsei Univ. (1995).
- 10 R. Bruchus, Dana Pitzer, O. Eibl and W. Hoesier, "Investigation of Pt Bottom Electrode for In-Situ Deposited PZT Thin Films," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **243**, 123-128 (1992).
- 11 T. Tam, Z. Xu and D. Payne, "Preferred Orientations for Sol-Gel Derived PLZT Thin Layer," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **310**, 269-274 (1993).
- 12 H. Hu, C.J. Peng and S.B. Krupanidhi, "Effects of Heating Rate on the Crystallization Behavior of Amorphous PZT Thin Films," *Thin Solid Films*, **223**, 327-333 (1993).
- 13 I.K. Yoo, S.B. Desu and J. Xing, "Corelations among Degradations in Lead Zirconate Titanate Thin Film Capacitors," *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **310**, 165-177 (1993).
- 14 C.V.R. Casant Kumar, R. Pascual and M. Sayer, "Crystallization of Sputtered Lead Zirconate Titanate Films by Rapid Thermal Processing," *J. Appl. Phys.*, **71**(2), 864-874 (1992).
- 15 T. Nakamura, Y. Nakao, A. Kamisawa and H. Takasu, "Preparation of PZT Thin Films on Electrodes Including IrO<sub>2</sub>," *Appl. Phys. Lett.*, **65**(12), 1522-1524 (1994).
- 16 V.D. Scott and G. Love, "Quantitative Electron Probe Micro-Analysis," Ellis Horwood, New York (1983).
- 17 C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder and G.E. Mullenberg, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy," Perkin Elmer Coporation (1979).
- 18 M. Shamila, Mukhopadhyay and C.S. Chen, "Surface Properties of Perovskites and Their Response to Ion Bombardment," *J. Appl. Phys.*, **74**(2), 15 (1993).