

BS/Channeling을 이용한 Pt(111)/Al₂O₃(0001) 적층 성장 연구

이종철 · 김신철 · 김호배 · 정광호 · 김금호* · 최원국** · 송종한***

연세대학교 초미세 표면과학연구소, *한국과학기술연구원 세라믹공정연구소
한국과학기술연구원 박막기술연구소, *한국과학기술연구원 특성분석센터
(1998년 7월 29일 접수)

BS/channeling studies on the epitaxially grown Pt(111) films on Al₂O₃(0001)

J. C. Lee, S. C. Kim, H. B. Kim, K. Jeong, K. H. Kim*, W. K. Choi** and J. H. Song***

Atomic - scale Surface Science Research Center, Yonsei Univ Seoul, 120-749, Korea

*Ceramic Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Cheongryang P.O. Box 131, Seoul 130-650, Korea

**Thin Film Technology Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Cheongryang P.O. Box 131, Seoul 130-650, Korea

***Advanced Analysis Center, Korea Institute of Science and Technology, Cheongryang P.O. Box 131, Seoul 130-650, Korea

(Received July 29, 1998)

요 약 - rf magnetron sputtering 증착법으로 Al₂O₃(0001) 기판위에 적층성장시킨 Pt 박막의 결정성 및 이의 구조적 특성을 backscattering spectrometry(BS)/channeling, transmission electron microscopy(TEM) 등을 이용해 분석하였다. MeV ⁴He ion channeling 결과, 증착시 기판의 온도가 600°C, 증착된 Pt 층의 두께가 3500 Å 이었을 때 최소산란수율(channeling minimum yield)이 4%인 결정성이 우수한 Pt 박막이 성장되었음을 확인하였으며, 동일한 증착조건하에서 증착된 Pt 층의 두께가 200 Å 미만인 경우 두께의 감소에 따라 최소산란수율이 급격하게 증가하였다. 아울러 Pt층은 Al₂O₃(0001) 기판위에 6중 대칭구조를 지닌 (111)면방향으로 적층성장되었으며, (111)면방향을 중심으로 대칭적인 원자배열 구조를 갖고 있는 쌍정구조를 형성하고 있었다. 단면 TEM 분석결과에서도 격자부정합에 의한 strain을 감소시키기 위하여 형성된 쌍정을 관찰할 수 있었으며 strain이 집중되는 쌍정경계면에서 표면거칠기의 증가 또한 관찰되었다.

Abstract - Crystallinity and structural properties of the epitaxially grown Pt films on Al₂O₃(0001) substrate by rf magnetron sputtering at a substrate temperature of 600°C were studied by using backscattering spectrometry (BS)/channeling and transmission electron microscopy (TEM) measurements. MeV ⁴He ion BS/channeling results showed that the channeling minimum yield of Pt film with a thickness of 3500 Å was 4%. This indicates an excellent crystallinity of Pt film. When the thickness of Pt film was less than 200 Å, the channeling minimum yield of Pt film increased sharply with the decrease in film thickness. The Pt layer on Al₂O₃(0001) substrate grew epitaxially to the direction of (111) with six-fold symmetry. Cross-sectional TEM images also showed that Pt film on Al₂O₃(0001) substrate consist of twinned domains to release the strain induced by the lattice mismatch and the surface roughness of the film increased at the twin boundaries where the strain was concentrated.

1. 서 론

최근 들어 고밀도 대용량 정보저장용 자성박막 및 강유전체 박막에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 자성

박막은 광자기 특성[1]과 거대자기저항 특성[2]으로 인해 기억소자로서 활용할 수 있는 무한한 잠재성을 지니고 있으며, 강유전체 박막은 비휘발성 ferro-random access memory(RAM)와 고유전상수 dynamic RAM 소

자로서의 응용성으로 인해 많은 관심을 끌고 있다[3]. 자성박막의 경우, 자기적 특성을 정확하게 측정하기 위해서는 반도체나 절연체 기판이 필요하다. 이는 단결정 금속기판을 사용할 경우 전류의 shunting 효과를 피할 수 없기 때문이다[4]. 또한 Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)과 같은 강유전체 박막은 기판표면에 수직인 방향으로 적층성장되어야 하는데 이는 PZT 기억 소자가 전기장에 의한 polar switching kinetics를 사용하고 기억소자의 기억소는 기판에 평행한 두 금속전극 사이에 삽입된 PZT박막으로 구성되어 있기 때문이다[5]. 따라서, Pt(Pd)/Co 다층 구조로 대변되는 자성박막[6]과 PZT를 이용한 강유전체 박막의 응용시 많은 물리적 성질을 결정하는 주요 박막 특성인 결정성의 조절과 더불어 이들 박막의 buffer layer로서 활용하기 위하여서는 다양한 금속-절연체 박막 구조에 대한 연구가 필수적으로 요구되고 있다.

본 연구에서는 이러한 응용분야의 buffer layer, 혹은 하부 전극 물질로서 가장 안정성이 좋은 Pt 층을 Al₂O₃(0001)기판위에 적층성장 시킨 후 MeV ⁴He⁺⁺ BS/channeling을 통하여 Pt층의 두께에 따른 결정성, 성장 방향 및 Pt 층내에 형성된 쌍정과 같은 결정구조등을 조사하였으며 이를 TEM 과 비교분석 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 육방조밀 구조를 지니고 격자상수가 a₀=4.7628 Å, c₀=12.991 Å인 Al₂O₃(0001) 단결정을 기판으로 사용하였으며, Pt 증착전에 기계적으로 연마처리된 기판의 재결정화를 위하여 공기중에서 24시간 동안 1250°C에서 사전 열처리를 하였다. Fig. 1은 사전열처리한 Al₂O₃(0001)기판과 열처리 하지 않은 Al₂O₃(0001)기

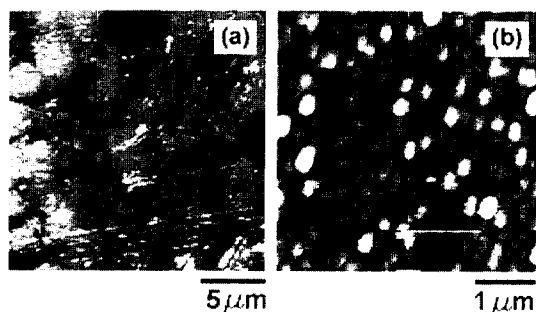


Fig. 1. (a) 열처리 하지 않은 Al₂O₃ 기판과 (b) 공기중에서 24시간 동안 1250°C에서 사전열처리한 Al₂O₃(0001) 기판 표면의 AFM 상.

Table 1. Pt의 sputtering 증착 조건

기판	Al ₂ O ₃ (0001)
기판 온도	600°C
target	Pt 99.999%
target diameter	5 cm(2")
Base pressure	5.0 × 10 ⁻⁷ Torr
sputtering gas	Ar
Ar pressure	3 mTorr
Input power	60 W
deposition rate	2.9 Å/sec
target과 기판사이의 거리	6 cm

판의 atomic force microscopy(AFM) 이미지를 보여 주고 있다. 사전 열처리한 Al₂O₃(0001)기판의 표면에서 재결정화가 이루어 졌음을 볼 수 있다. 이렇게 박막의 적층성장이 용이하도록 사전열처리를 한 후 Al₂O₃(0001) 단결정 기판은 아세톤 용액 속에서 10분 동안 초음파 세척을 거친 후 질소 gas로 건조시켰다. 그 후 rf-magnetron sputtering 진공증착함내에서 기판의 표면에 남아 있는 오염물질을 제거하기 위해 증착전에 10⁻⁷ Torr의 고진공 속에서 600°C로 30분 이상 기판을 가열하였다. sputtering 증착법은 증착 조건에 따라 박막의 구조적 특성이 달라지는데 본 실험에서의 증착조건을 Table 1에 나타내었다. Minvielle 등[7]에 의하면 ion beam sputtering 방법으로 50 Å 두께의 Pt 박막을 Al₂O₃(0001) 기판 위에 증착시 기판의 온도가 600°C 일 때 자성박막의 seed layer로서 사용하기에 적합한 평탄한 표면거칠기를 지니지만 기판 온도가 700°C인 경우에는 island-on-island 성장이 확연히 보일 정도로 표면 거칠기가 증가함을 보고하였다. 따라서 본 연구에서는 증착온도를 600°C로 고정하였으며 단지 두께에 따른 결정성의 변화를 알아보기 위하여 Pt 층의 두께를 50 Å에서 3500 Å까지 변화시켰다.

이렇게 증착된 Pt(111)/Al₂O₃(0001)은 BS/channeling, TEM 분석을 통하여 Pt박막의 결정성, 결정 방향, 결정 구조등을 조사하였다. TEM 분석시 가속 전압과 camera length는 각각 200 kV, 30 cm이었으며 BS/channeling분석시 2 MeV ⁴He⁺⁺를 입사입자로 사용하였으며 산란각은 170°로 하였다.

3. 실험결과 및 논의

3.1 Pt(111) / Al₂O₃(0001)박막의 TEM 분석

Fig. 2는 Al₂O₃(0001) 기판위에 rf-magnetron sputt-

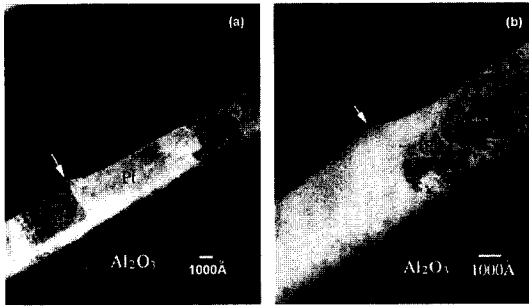


Fig. 2. Pt(3500 Å)/Al₂O₃(0001) 시료의 Al₂O₃ 정대축 (a) <1100>, (b) <1210>에서의 단면 TEM 명시야상.

ering법에 의해 증착된 3500 Å 두께의 Pt 박막에 대한 단면 TEM 명시야상이다. Al₂O₃ 기판의 <1100> 정대축 방위(Fig. 2a)에서의 이미지에서 보면 화살표로 표시된 부분을 경계로 Pt 박막층에 명암대비의 차이가 보이는 두 종류의 domain이 관측되며 이들 domain간의 경계는 기판에 수직인 면과 기판에 평행한 면등 두 종류의 면으로 이루어져 있음을 볼 수 있다. 반면에 Fig. 2b에서 보는 바와 같이 동일한 영역을 <1210> 정대축 방위에서 보면 명암대비의 차가 보이지 않고 있다. 이는 [1100] 방향과 <1210> 방향에서 두 domain의 결정방위가 같지 않다는 것을 의미한다.

먼저 Pt층과 Al₂O₃ 박막의 방위 관계를 알아보기 위하여 정대축이 Al₂O₃[1210], Pt[112]인 Al₂O₃와 Pt층의 경계면에서 Fig. 3과 같은 회절도형을 얻었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 Al₂O₃기판의 (0006), (3030) 회절점들과 Pt 박막의 (111), (220) 회절점들이 각각 일치하고 있으

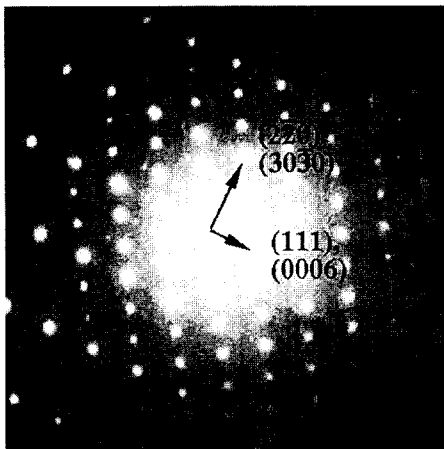


Fig. 3. 정대축이 Al₂O₃[1210], Pt[112]인 Al₂O₃(0001)과 Pt층 경계면에서의 TEM 회절도형.

며, Al₂O₃의 $d_{(3030)} = 1.3740 \text{ \AA}$, Pt의 $d_{(220)} = 1.3873 \text{ \AA}$ 으로 0.9%의 불일치를 지니고 있어 Al₂O₃(0001) 기판 위에 적층성장이 용이한 방향으로 Pt 박막이 적층성장 되었음을 알 수 있다.

두 개의 Pt domain간의 방위관계를 알아보기 위하여 먼저 Al₂O₃ 정대축 <1210>에서의 명시야상인 Fig. 2b에서 화살표가 가리키는 부분의 좌, 우 영역에서 각각 Fig. 4a, 4b와 같은 회절 도형을 얻었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 두 개의 회절도형이 일치하고 있는데 이것은 두 개의 Pt domain들이 {112}의 공통방위를 가짐을 의미하며 실제로 Fig. 2b의 명시야상에서도 두 개의 domain은 같은 명암대비를 가져 구별되지 않고 있다. Fig. 5는 Al₂O₃ 정대축 <1210>에서 30° 기울어진 Al₂O₃<1100> 정대축에서 화살표로 가리키는 동일한 영역의 좌, 우에서 얻은 회절도형이다. 두개의 Pt domain은 서로 다른 회절도형을 보이고 있으며 정대축은 각각 [011], [011]으로 서로 다른 방위관계를 보이고 있다. 이는 Fig. 2a의 명시야상에서 두 개의 domain이 서로 다른 명암대비를 보이고 있는 것과 일치한다. Fig. 6은 이들 domain의 경계면

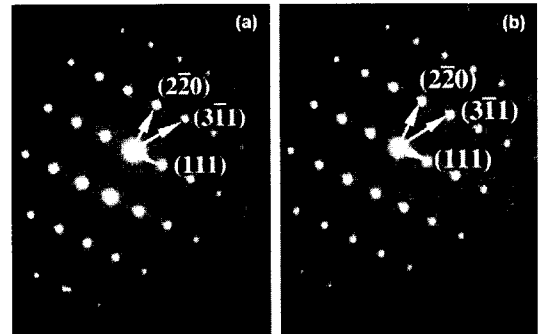


Fig. 4. Al₂O₃ 정대축<1210> 방향에서 domain 경계면의 (a) 좌, (b) 우에서 얻은 Pt의 TEM 회절도형.

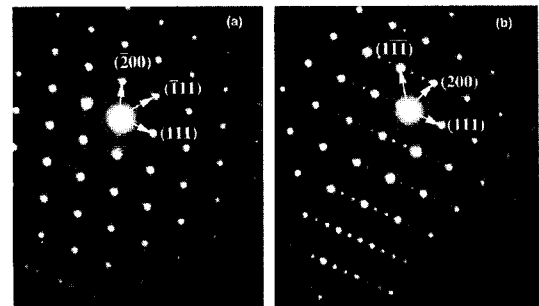


Fig. 5. Al₂O₃ 정대축<1100> 방향에서 domain 경계면의 (a) 좌, (b) 우에서 얻은 Pt의 TEM 회절도형.

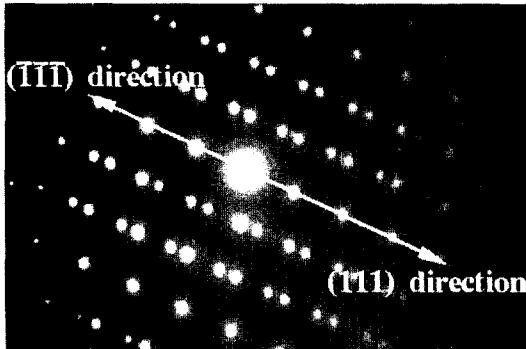
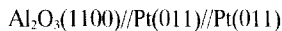
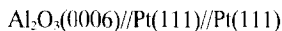
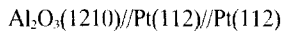


Fig. 6. Al₂O₃ 정대축<1100> 방향에서 Pt 쌍정 경계면에서 얻은 TEM 회절도형.

에서 얻은 회절 도형으로 전형적인 쌍정 회절도형을 보여주고 있다. 즉, Pt(111) 면방향에 대하여 180° 대칭인 twin 구조가 형성되었음을 확인 할 수 있다

따라서 이들 Pt domain들과 Al₂O₃간의 방위관계는 아래와 같이 요약되어 진다.



Farrow 등[4]은 molecular beam epitaxy(MBE) 법으로 30 Å 두께의 Pt층을 Al₂O₃(0001)기판위에 적층성장시에 Pt 층이 Pt(111)면방향을 중심으로 180° 회전된 쌍정이 형성되었음을 보고하였으며 또한 약 4 Å 두께의 Pt 박막에 대한 x-ray photoelectron diffraction(XPD) 분석결과 Pt 쌍정이 초기성장 과정에서부터 형성됨을 되었음을 보고하였다. 이는 초기 성장시부터 Pt 와 Al₂O₃ 간의 0.9% 정도의 격자 불일치에서 비롯되는 strain을 감소시키기 위해 원자 배열이 180° 회전된 쌍정이 형성됨을 의미한다. 이들 domain의 경계는 strain이 가장 크기 때문에 Fig. 2에서 보는 바와 같이 두 domain의 경계에서 표면거칠기가 증가함을 볼 수 있다.

3.2 Pt(111)/Al₂O₃(0001)박막의 BS/channeling 분석

Fig. 7은 TEM 분석 시료와 동일한 시료에 대한 Pt(111)/Al₂O₃(0001)의 MeV ⁴He⁺⁺ channeling 스펙트럼이다. RUMP simulation으로 부터 구한 Pt 층의 두께는 3500 Å이었다. 시료의 결정성을 나타내는 최소수율 χ_{min} 이 Pt 박막에서 4% 정도인데 Si 단결정의 최소수율 값이 3~4%임을 고려하면 rf-magnetron sputtering에 의해 증

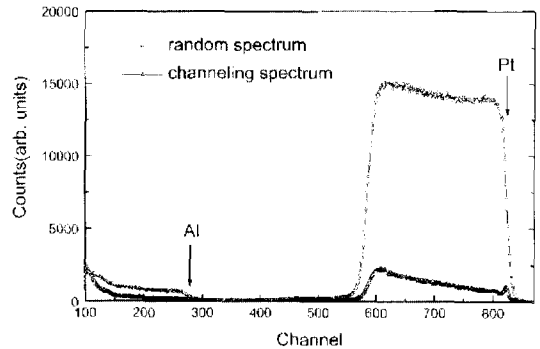


Fig. 7. Pt(3500 Å)/Al₂O₃(0001) 시료의 2 MeV ⁴He⁺⁺ BS/channeling spectra.

착된 Pt 박막이 매우 낮은 최소 수율을 지니고 있음을 알 수 있다. 상기 언급한 TEM 결과에서 보듯이 쌍정이 형성되어 있음에도 불구하고 이렇게 낮은 최소수율을 Pt층이 가지는 것은 다음과 같은 원인에 기인한다. i) TEM 분석 결과에서 보는 바와 같이 두 domain의 (111) 면방향이 서로 평행하며 ii) Pt와 Al₂O₃ 기판면에 수직한 domain 경계면이 axial channeling 방향과 일치하기 때문이며 iii) 수평한 domain 경계면에서는 180° 쌍정의 회전만이 이루어질 뿐이고 각각의 쌍정 domain의 axial channeling방향은 변하지 않기 때문에 수평한 domain 경계면이 ⁴He 입사이온을 dechanneling 시키지 못하기 때문이다. Fig. 2의 명시야상에서 보는 바와 같이 Pt층 내부에 존재하는 Al₂O₃ 기판면에 수평한 domain 경계면들이 ⁴He 입사이온의 dechanneling에 기여한다면 Fig. 7의 channeling 스펙트럼상의 Pt 신호의 기울기가 깊이에 따른 급격한 증가를 가져와야만 한다. 하지만 Fig. 7에서 보는 바와 같이 Pt 신호의 기울기는 일반적인 Si 단결정에 대한 channeling시 Si 신호의 기울기와 비슷한 증가를 보이고 있을 뿐이다.

Fig. 8은 Pt(111)/Al₂O₃(0001) 시료를 axial channeling 방향에서 5° 기울인 후 360° 회전시키며 Pt 신호의 수율을 측정하여 얻은 입체 무늬(stereographic pattern)이다. 이 입체무늬가 6-fold symmetry를 보이는 것은 (111)면 방향으로 Pt층이 성장되었음을 의미하며, 직선으로 표시한 {110}면에 해당하는 6개의 주된 plane channel 중간에 해선으로 표시된 {112}면에 해당하는 6개의 중간 plane channel들이 보이고 있으며 이들 중간 plane channel에서 10° 가량 벗어난 각도에서 점선으로 표시한 작은 plane channel들이 보이고 있다.

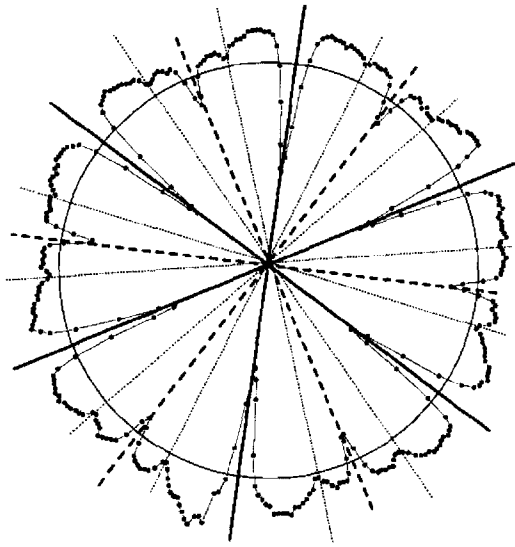


Fig. 8. Al₂O₃(0001)위에 적층성장된 Pt 박막에 대한 stereographic projection.

Fig. 9는 Pt 박막의 (111) axial channel 방향을 중심으로 {110}면을 따라서 0.2° 간격으로 기울임각도 ±40°까지 scan하면서 기울임 각도에 따른 Pt 신호의 수율을 표시한 것이다. 면심입방구조를 지닌 Pt의 (110) 면의 단면을 Fig. 10a에 표시하였고, {110}면상에서 나타날 수 있는 면방향을 Fig. 10b에 표시하였다. 여기서 면심에 위치하고 있는 Pt 격자는 빈원으로 표시하였다.

Fig. 9의 dip들 중에서 (112)면의 dip의 경우를 보면 Fig. 10b에 표시된 면방향에 의하면 일반적으로 (111) axial channeling dip을 중심으로 기울임 각도 +20° 혹은 -20° 근방중 한곳에서만 나타나야 하지만 대칭적으로

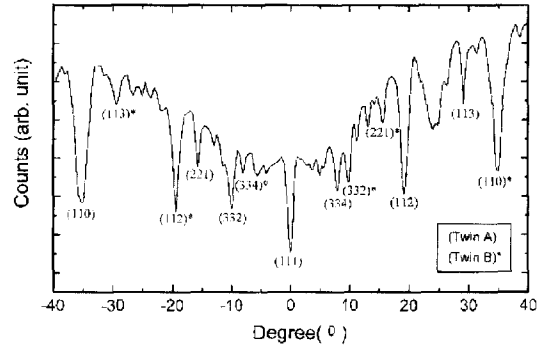


Fig. 9. {110}면상에서 Pt박막의 (111) axial channel 방향을 중심으로 각도에 따른 Pt 신호의 수율.

나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상은 다른 면 방향을 지닌 dip들에서도 동일하게 관측된다. 이러한 이유는 Pt(111) 박막내에 <111> 축방향을 중심으로 180° 회전한 쌍정이 형성 되었기 때문이며, 이는 TEM 분석 결과와도 일치한다. 그리고 두 개의 쌍정에 의한 dip중에서 임의의 쌍정 A로 인한 dip이 다른 쌍정 B에 의한 dip들에 비해 뚜렷하게 보이는 데 이는 두 개의 쌍정중에서 한 개의 쌍정의 양이 많기 때문이다. Fig. 8과 같이 360° 회전시키며 Pt신호의 수율을 측정하여 얻은 입체 무늬(stereographic pattern)는 180° 회전한 쌍정으로 Pt층이 이루어져 있을 경우 쌍정생성 여부를 알 수 없지만 입체 무늬상의 plane channel면을 따라서 Pt신호의 수율을 측정함으로써 쌍정 생성여부를 channeling을 통하여 알 수 있다. J. E. E. Baglin 등[8]도 이러한 현상을 보고 하였으나 이러한 현상이 180° 회전한 쌍정에 기인한다는 것을 밝히지 못하였다. 아울러 Fig. 8에 점선으로 표

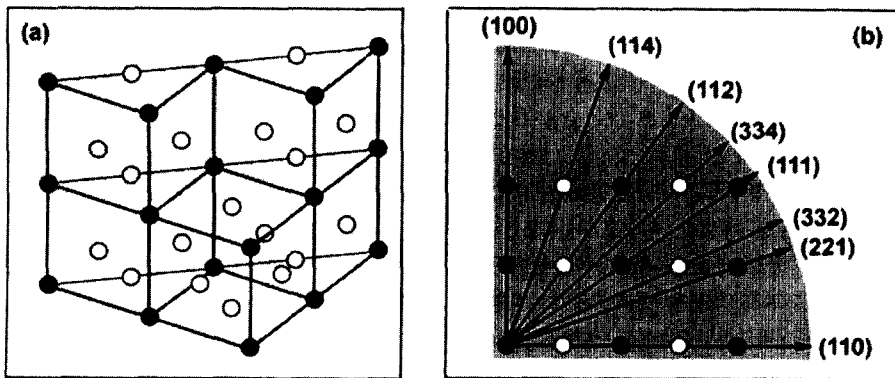


Fig. 10. 면심입방구조를 갖는 Pt의 (a) (110) 단면, (b) (110)면에서 나타날 수 있는 주요 면방향.

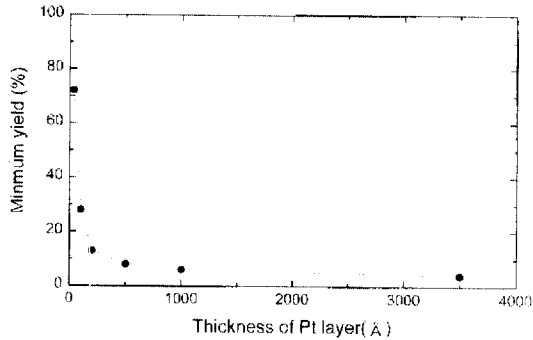


Fig. 11. Pt 박막의 두께에 따른 Pt 박막신호의 최소산란 수율.

시한 작은 plane channel들 역시 면심입방격자구조를 지닌 Pt층내의 180° 회전한 쌍정에 기인한 것으로 보인다. 또한 단순입방구조를 지닌 경우에는 일반적으로 나타나지 않는 (332), (334), (114)면 방향은 Fig. 10b에서 보는 바와 같이 면심입방구조인 경우에는 면심에 있는 격자의 효과로 주요한 dip으로 나타나게 된다. 이러한 면심에 있는 격자들로 인해 (112) 면방향에서도 (110) dip에 비교할 만한 주요한 dip이 나타나게 된다.

Pt층 두께에 따른 channeling 최소수율 χ_{min} 을 Fig. 11에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Pt층의 두께가 30 Å에서 200 Å까지 증가하면 두께의 증가에 따라 최소수율 χ_{min} 이 급격하게 감소하고 두께가 200 Å이상인 경우에는 두께의 증가에 따라 최소수율값이 saturation된다. Pt층의 두께가 30 Å이상, 200 Å 미만인 영역에서 두께가 수십 Å인 경우 큰 χ_{min} 값을 나타내는데 이는 두께가 얇은 경우 Pt층의 후방산란시 표면층에서의 산란이 지배적으로 나타나는 현상과 격자부정합에 의한 탄성변형에 기인한다. 그러나 Pt층이 200 Å 보다 두꺼운 입계두께 이상으로 성장되면 Fig. 2의 TEM 명시야상에서 볼 수있듯이 기판면에 수직한 (111)방향으로 threading 전위가 생성되고 이는 탄성 변형을 이완시켜 channeling 최소수율이 급격히 감소하게 된다. TEM 단면시료의 관찰을 통해 Pt층내의 전위들은 계면부위에 집중되어 있고 Pt층 상부의 전위밀도는 상당히 낮은 것으로 확인되었으며 이 결과는 Pt층 두께 변화에 따른 channeling 최소수율의 변화추이와 일치한다.

4. 결 론

본 연구에서는 rf magnetron sputtering 증착법을 이용

해 두께 3500 Å의 Pt 층을 Al₂O₃(0001)기판위에 성장시킨 후 TEM, BS/channeling 분석을 통하여 Pt 박막의 결정성 및 이의 구조적 특성을 분석하였다. Pt층의 channeling 최소 수율 χ_{min} 은 4%로 우수한 결정성을 지니고 있었으며, TEM 및 channeling 분석결과 Pt(111)면방향을 중심으로 180° 회전된 쌍정이 형성되었음을 규명하였다. 쌍정이 형성되어 있음에도 불구하고 4%의 매우 낮은 최소수율을 Pt층이 지니는 것은 두 domain의 (111)면방향이 서로 평행하며 두 domain 경계면들이 ⁴He 입사이온을 dechanneling에 기여하지 못하기 때문이다. 또한 180° 회전한 쌍정으로 이루어진 박막의 쌍정형성 여부를 BS/Channeling을 통하여 규명할 수 있는 방법을 최초로 제시하였으며 (111) 면심입방구조를 지닌 경우 단순입방구조에서 관찰되지 않던 dip들이 관찰됨을 확인하였다. 끝으로, Al₂O₃(0001)기판위에 성장된 Pt층의 두께가 200 Å 미만인 경우에는 두께의 증가에 따라 결정성과 밀접한 관계가 있는 최소수율 χ_{min} 이 급격히 감소하였다.

감사의 글

본 연구는 미래원천연구사업(2N17260)에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다

참고문헌

1. P. F. Carcia, *J. Appl. Phys.* **63**, 5066 (1988).
2. M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazclas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
3. J. F. Scott, L. Kammerdiner, M. Parris, S. Traynor, V. Ottenbacher, A. Shawabkeh and W. F. Oliver, *J. Appl. Phys.* **64**, 787 (1988).
4. R. F. C. Farrow, G. R. Harp, R. F. Marks, T. A. Rabedeau, M. F. Toney, D. Weller and S. S. P. Parkin, *J. Cryst. Growth* **133**, 47 (1993).
5. T. Okamura, M. Adachi, T. Shiosaki and A. Kawabata, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 1034 (1991).
6. R. F. C. Farrow, R. F. Marks, G. R. Harp, D. Weller, T. A. Rabedeau, M. F. Toney and S. S. P. Parkin, *Mater. Sci. Eng.* **R11**, 155 (1993).
7. T. J. Minvielle, R. L. White, M. L. Hildner and R. J. Wilson, *Surf. Sci.* **L755**, 366 (1996).
8. J. E. E. Baglin and F. M. d'Heurle, *J. Electrochem. Soc.* **126**, 277 (1979).