

### 배향 성장시킨 은박막중의 결함생성

이 기 선, 김 기 수,  
한국원자력연구소 재료물성연구실

### Defect Formation in Epitaxially Grown Silver Films

Ki-Seon Lee and Key Soo Kim  
The Korea Atomic Energy Research Institute  
Materials Science Laboratory

### Abstract

Formation of crystal defects which may occur during and after the vacuum deposition of silver films on rocksalt substrates were studied by electron microscopy. To obtain defect free films, various evaporation conditions, such as evaporation rate, substrate temperature, substrate treatments and annealing of films were examined.

Stacking faults and micro-twins are dominant defects in silver films.

### 서 론

암연 기관상에 금이나 은박막의 기상(氣相)으로 부터의 배향성장(配向成長)에 관해서는 수많은 철저한 연구가 수행되어 오고 있다<sup>(1)-(8)</sup>. 이와같은 방법으로 얻어지는 박막들은, 예를 들어 박막성장 현상에 관한 전자현미경적연구, 박막에 있어서의 결합구조 및 고속입자의 충격에 의한 박막의 조사 효과등의 실험에 매우 유용하게 쓰인다. 그러나 이제까지 보고된 방법으로 얻어진 은박막들은  $10^8$ - $10^{10}$ cm<sup>-2</sup>정도의 원치않는 고밀도의 적층결합이나 micro-twin등의 결함들을 포함하고 있다.

일반적으로 alkali halide 기관위에 면심입방구조의 금속박막의 배향 성장에 영향을 주는 실험적인 인자들은 기관온도, 증착속도, 기관의 구조 및 진공조건 등인 것으로 알려져 있다. 금속박막의 성장과 구조에 미치는 잔류기체들의 영향은 많은 연구자들의 흥미있는 대상이 되어 왔으며, 불순물이 배향성장의 핵생성에 중요한 역할을 한다는 것도 잘알려져 왔다<sup>(9)</sup>. 특히 Matthews와 Grünbaum<sup>(5)</sup> 등은 진공중에서 벽개시켜 1시간동안 10 torr의 H<sub>2</sub>O 증기 분위기중에 둔 암연결정면상에 걸러진 금박막은 수증기처리하지 않은 NaCl 기관 위에 걸러진 것과 차이가 없다고 한 반면, Mihama, Miyahara 및 Aoe<sup>(10)</sup> 와 Harsdorff<sup>(11)</sup> 는 NaCl 기관의 수증기처리가 epitaxy에 효과적이라고 보고하였다. 증착속도는 박막의 구조에 큰 영향을 주게 되는데

이는 기관위에 부가되는 원자가 다른 부가되는 원자와 작용하기 전에 표면확산에 의해 규칙적인 상태의 평형위치로 옮겨갈 충분한 시간을 가져야 하기 때문이다. epitaxy 온도는 기타의 여러 증착조건과 기관의 종류에 따라 크게 달라진다.

여기서는 증착속도와 암연기관의 표면상태등이 epitaxy에 미치는 영향을 살펴보고 은의 단결정 박막중에 들어 있는 결합구조들을 조사하고자 한다.

### 실 험

기관으로 사용한 NaCl 결정은 공기중에서 면도날을 사용하여 1×3×5mm의 크기로 (001)면에 평행하게 벽개시킨후 즉시 진공상자내의 기관가열기 위에 올려놓고 배기시켰으며, 온도는 slidac을 써서 조절하였고 Cu-Constantan 열전대로 측정하였다. 순도 99.99%의 은을 텅스텐 바스켈로부터 증발시켰으며 기관으로부터의 거리를 7cm(정도로 유지하였다. 진공상자내의 압력은 2~3×10<sup>-6</sup> torr이었다. 박막이 얇을 경우에는 그 위에 탄소막을 입혀서 은박막의 강도를 보장하였다. 증착후 기관결정을 증류수와 아세톤의 적당한 혼합용액에 넣어 NaCl 결정을 용해시켜 분리시킨후 이를 시료로 사용하였다.

NaCl 결정표면의 수증기처리는 벽개시킨 한쪽의 결정을 진공상자에 넣고 그 내부에 증류수 한두방울을 떨어뜨린 다음 덮개를 덮고 1-10 torr 정도로 배기시켜 수시간동안 방치해 두어 결정표면에 무

지개 빛갈의 간섭무늬가 보이는 표면층이 생기도 특하였다. 그런다음 이를 수증기 처리하지 않은 기판과 함께 동시에 기판가열기 위에 올려놓고 동일한 조건하에서 증착을 하여 두 경우를 비교하였다.

증착속도는 텅그스텐 바스켈내에서 은이 용융된 직후 온도를 더 올리므로써 증발이 지속된 시간과 박막의 두께로부터 계산하여 구하였다.

## 결과 및 논의

### 1. 증착속도

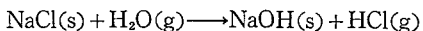
일반적으로 증착속도가 느릴수록 epitaxy에 효과적이라고 알려져 있으나 너무 느리면 불연속 박막이 되기 쉽고 또 증착중 주변 기체분자들에 의한 오염이 클 우려가 있다. 그림 1(a)는 500Å/min의 속도로 300°C에서 증착한 것으로 불연속적인 구조를 가지고 있는데 반하여 그림 1(b)는 500Å/sec의 큰 증착속도로 증착시켰을 때 같은 두께의 박막이 연속적인 구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

T. Schober<sup>(12)</sup>는 fcc 금속의 배향성장에 있어 500-1000Å/sec의 큰 증착속도로 증착했을 때 오히려 매우 적은 면결함밀도( $10^2-10^6\text{cm}^{-2}$ )와 전위밀도( $\sim 10^8\text{cm}^{-2}$ )를 갖는 단결정박막을 얻었다고 하였으며, 이번 실험의 결과도 결함밀도를 측정하지는 않았으나 epitaxy에 매우 효과적임을 알 수 있어 T. Schober의 보고와 잘 맞는다고 생각된다. 그러나 어찌서 이러한 실험조건이 적은 결함밀도를 갖게 하는지는 아직도 그 이유가 분명치 않다.

### 2. NaCl 기판의 수증기 처리

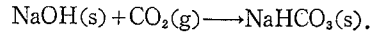
진공상자내의 잔류 기체들의 금속박막성장 및 구조에 미치는 영향은 Ino, Watanabe 및 Ogawa<sup>(9)</sup>와 Matthews 및 Grünbaum<sup>(5)</sup> 이래 많은 연구의 흥미있는 대상이 되었다. 특히 기판표면의 수증기 처리효과에 대해서는 여러 연구자들간에 서로 상반되는 주장으로 논란이 되고 있다.

최근 Lad<sup>(13)</sup>의 연구에 따르면 Otterson<sup>(14)</sup>과 Otterson 및 Davies<sup>(15)</sup> 등에 의해 밝혀진 반응들에 근거한, NaCl 기판과 수증기 특히 수증기와 CO<sub>2</sub>의 혼합기체와의 반응은 주목할만한 것이다. Lad에 의하면 수증기와와의 중화반응



은 실온에서 쉽사리 일어나며 표면층에서의 염화물의 수산화물과의 치환은 10~15 torr 보다도 낮은 수증기압에서도 확실히 일어난다. 수산화물표면이 수증기와 CO<sub>2</sub>의 혼합기체에 노출되면 2 탄산화물

표면으로 바뀐다.



Lad는 더우기 공기중에 노출된 암염결정은 항상 2탄산화물층을 이룬다고 주장하고 있다. Vermaak 및 Henning<sup>(16)</sup>은 오직 수산화물층만이 epitaxy에 도움이 된다고 보고하고 있다.

여기서는 암염기판을 수증기중에 노출하여 생긴 수산화물층이 epitaxy에 효과적인가의 여부를 조사해 보았다. 그림 2(a)와 그림 3(a)는 각각 수증기 처리하지 않은 기판과 처리한 기판 위에 같은 조건하에서 길러진 박막의 구조를 보이고 있다. 두 박막을 비교해보면 수증기처리한 쪽이 입자가 더 크게 성장하고 있으며 전자회절상을 비교해 보더라도 처리한 쪽의 회절점들이 더 명료함을 알 수가 있다. 이는 같은 증착조건하에서 암염기판의 수증기처리가 epitaxy에 효과적임을 보여주고 있는 것이다.

### 3. 박막중의 결함들

은의 단결정 박막중에는 전위선, 적층결함, micro-twins와 twin boundaries, 증착된 경계, 입계 및 기타 점결함들의 집합에 의한 작은 결함등 수많은 구조적 결함들을 포함하고 있다. 이들 결함들의 몇가지는 그림 4(a) 및 그림 6에서도 찾아 볼 수 있다. 이 단결정 박막의 표면은 (001)면에 평행이며 그림 4(b)는 이의 전자회절상으로서 전자선이 박막에 수직으로 입사했을 때의 본래의 회절점외에 각 점주변에 4개씩의 위성점들이 나타나고 있다. 이는 {111}면에 생긴 twin들에 의한 이중회절 때문에 생기는 회절점들이다. 그밖에도 약간 길게 보이는 회절점들은 박막중에 존재하는 적층결함에 기인한다.

그림 6은 기판온도 350°C에서 증착한 후 다시 500°C로 온도를 높여 1.5시간 동안 박막을 기판으로부터 분리시키지 않은 채 열처리를 한 것이다. 대체로 NaCl 기판상의 은박막은 초기에 (001) 방향과 (111) 방향을 가진 핵들이 섞여서 존재하다가 박막이 두꺼워짐에 따라 (001)방향으로 통일되어 연속막이 이루어지는 것이 보통인데 때로는 (111)면의 박막이 얻어지기도 한다. 이 박막은 (111)면으로 얻어진 예이다. 이는 증착시 두가지 방향의 입자들이 섞여 존재하다가 증착후 열처리에 의해 재결정이 이루어질 때 (111)면의 입자가 크게 성장한 것으로 믿어진다. 이 박막중에는 초기의 핵 입자들이 아직도 보이고 있으며, 전위선들과 함께 높은 밀도의 적층결함들이 나타나 있다. 특히 이

들 적층결합들은 3대칭의 방향을 갖고 있는데 이것은 {010}면상에 생긴 것들이다.

Rowe와 Brockway<sup>(17)</sup>도 alkali halide, 특히 Na Cl기판위에 동(銅)박막을 성장시킨후 온도를 높여 630°C에서 10분간 열처리하여 관찰한 결과 서로 직교하는 높은 밀도의 적층결합이 생김을 발견하였다. 그들의 조사에 의하면 이들 복잡한 적층결합들은 기판 위의 박막을 630°C로 가열하였다가 다시 실온으로 냉각시키는 과정에서 생긴 것임이 알려졌다. 동박막의 표면 replica에 의하면 적층결합이 생긴 곳에 50~150Å의 높이로 튀어나온 terrace를 이루고 있는데, 적층결합형성에 밀접한 관계를 갖고 있는 이들 terrace들은 박막이 기판위에 접촉되어 있는 동안에 만들어진 것으로, 기판에

밀착되어 있는 박막의 가열과 냉각이 적층결합 생성에 필수적이라고 밝혔다.

이와 마찬가지로 같은 fcc의 은박막에서도 같은 현상이 일어나고 있다. 고온에서 Ag는 350°C에서 보다 기판상에서 더 큰 이동도(移動度)를 가지고 있다. 냉각과정중 어느점에서 이동도는 충분히 감소하여 Ag는 기판에 접촉하게 되며 기판의 2대칭 이상의 더 큰 선형수축으로 인하여 은박막은 실온에서 압축을 받게 된다. 이 압축에 의한 응력은 전부가 탄성변형에만 기여하지 않으며, 따라서 이 응력이 {010}면상의 slip을 일으키고, 또 이러한 변형에 의해 3대칭의 적층 결합망을 이루는 것으로 믿어진다. fcc금속은 고온에서 통상의 {111}slip 이외에 {010} slip 이 부가적으로 나타난다.

## References

- (1) H. Lassen and L. Brück, *Ann. Phys.*, **22**, 65 (1935); *ibid.*, **26**, 233 (1936).
- (2) D.W. Pashley, *Advan. Phys.*, **5**, 173 (1956); *Phil. Mag.*, **4**, 316 (1959).
- (3) D.W. Pashley and M.J. Stowell, *Phil. Mag.*, **8**, 1605 (1963).
- (4) S. Shinozaki and H. Sato, *J. Appl. Phys.*, **36**, 2320 (1965).
- (5) J.W. Matthews and E. Grünbaum, *Appl. Phys. Lett.*, **5**, 106 (1964); *Phil. Mag.*, **11**, 1233 (1965).
- (6) L.E. Murr and M.C. Inman, *Phil. Mag.*, **14**, 135 (1966).
- (7) K.M. Kunz, A.K. Green, and E. Bauer, *Phys. Status Solidi*, **18**, 441 (1966).
- (8) C.A.O. Henning, *Surface Sci.*, **9**, 277 (1968); *ibid.*, **9**, 296 (1968).
- (9) S.Ogawa, D. Watanabe, and S. Ino, *Acta Cryst.*, **16**, A133 (1963).
- (10) K. Mihama, H. Miyahara, and H. Aoe, *J. Phys. Soc. Japan*, **23**, 785 (1967).
- (11) M. Harsdorff, *Solid St. Commun.*, **1**, 218 (1963); *ibid.*, **2**, 133 (1964).
- (12) T. Schober, *J. Appl. Phys.*, **40**, 4658 (1969).
- (13) R.A. Lad, *Surf. Sci.*, **12**, 37 (1968).
- (14) D.A. Otterson, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1481 (1963).
- (15) D.A. Otterson and M.D. Davies, *NASA tech. Note*, D-2434 (1964); *ibid.*, D-2764 (1965).
- (16) J.S. Vermaak and C.A.O. Henning, *Phil. Mag.*, **15**, 269 (1970).
- (17) A.P. Rowe and L.O. Brockway, *J. Appl. Phys.*, **37**, 2703 (1966).

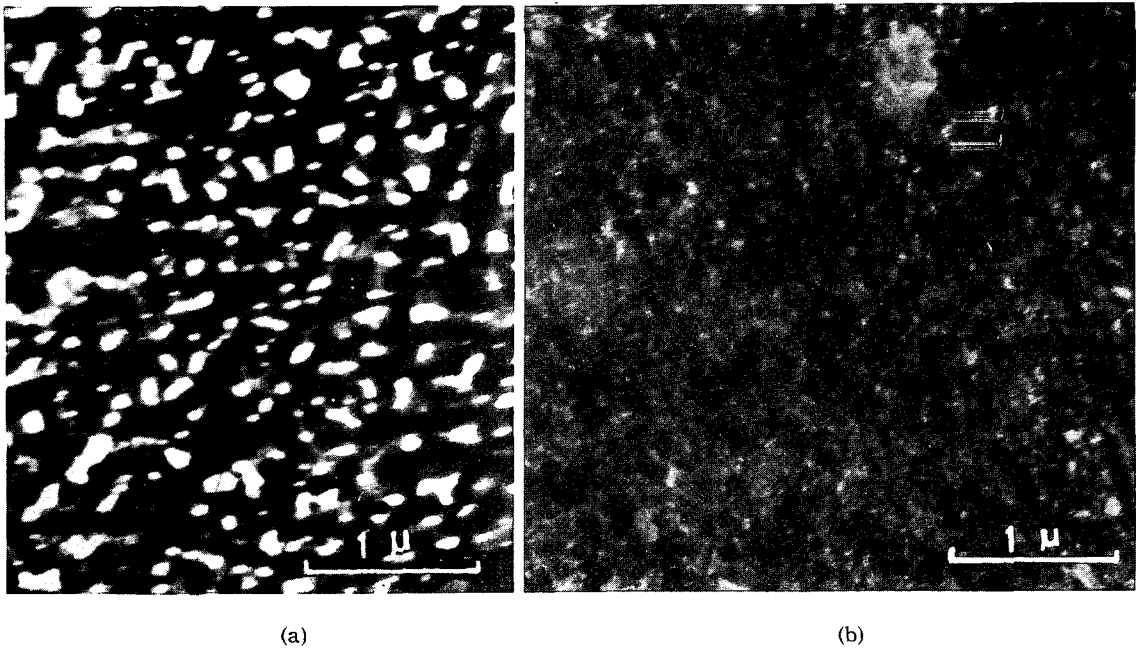


Fig. 1. Electron micrographs of Ag, evaporated at a rate of  $500 \text{ \AA}/\text{min}$ . at  $300^\circ\text{C}$  (a) and at a rate of  $500 \text{ \AA}/\text{sec}$ . at  $300^\circ\text{C}$  (b).

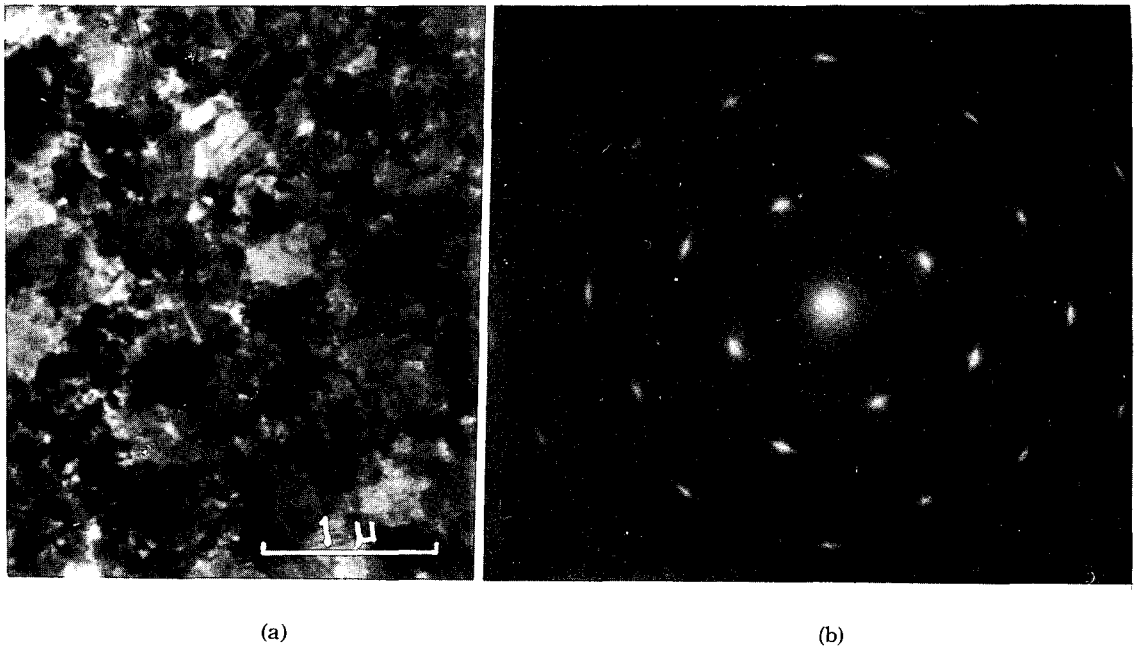
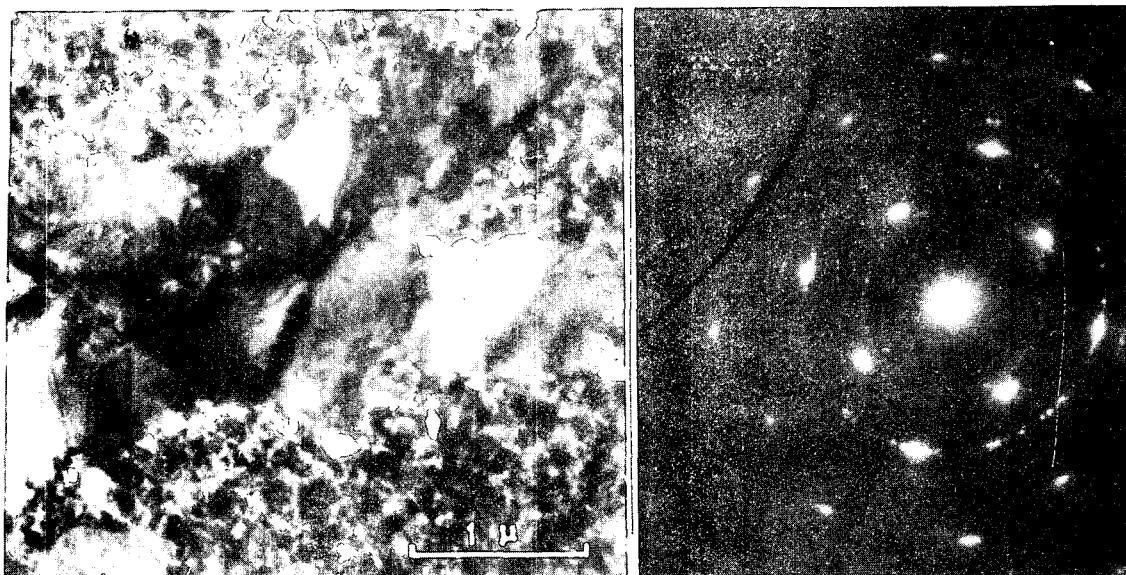


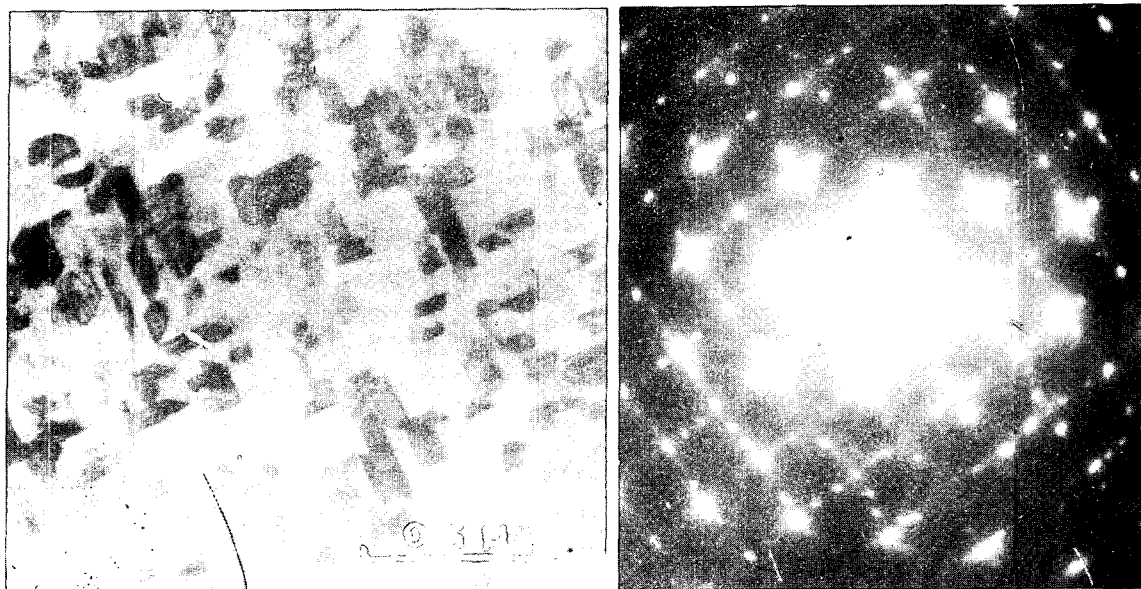
Fig. 2. (a) Ag film evaporated on the untreated substrate at  $320^\circ\text{C}$ .  
(b) Electron diffraction pattern.



(a)

(b)

Fig. 3. (a) Ag film evaporated on the water-vapour treated substrate at 320 °C.  
 (b) Electron diffraction pattern.



(a)

(b)

Fig. 4. (a) Continuous Ag single crystal film in (001) orientation containing high density microtwins and stacking faults. substrate temperature, 370 °C. (b) Electron diffraction pattern of (a) showing the extra spots due to double diffraction for  $\{111\}$  twins and stacking faults(S).

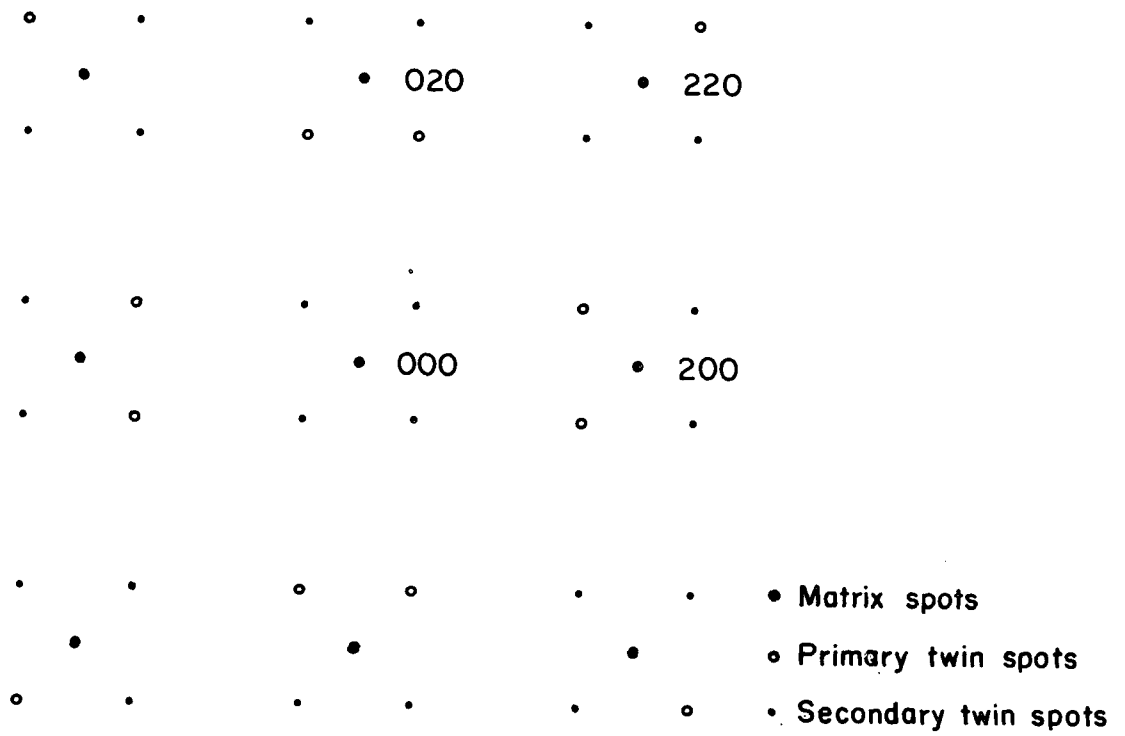


Fig. 5. The extra spots due to double diffraction for  $\{111\}$  twins in a f.c.c. crystal. Beam along  $\{001\}$ .

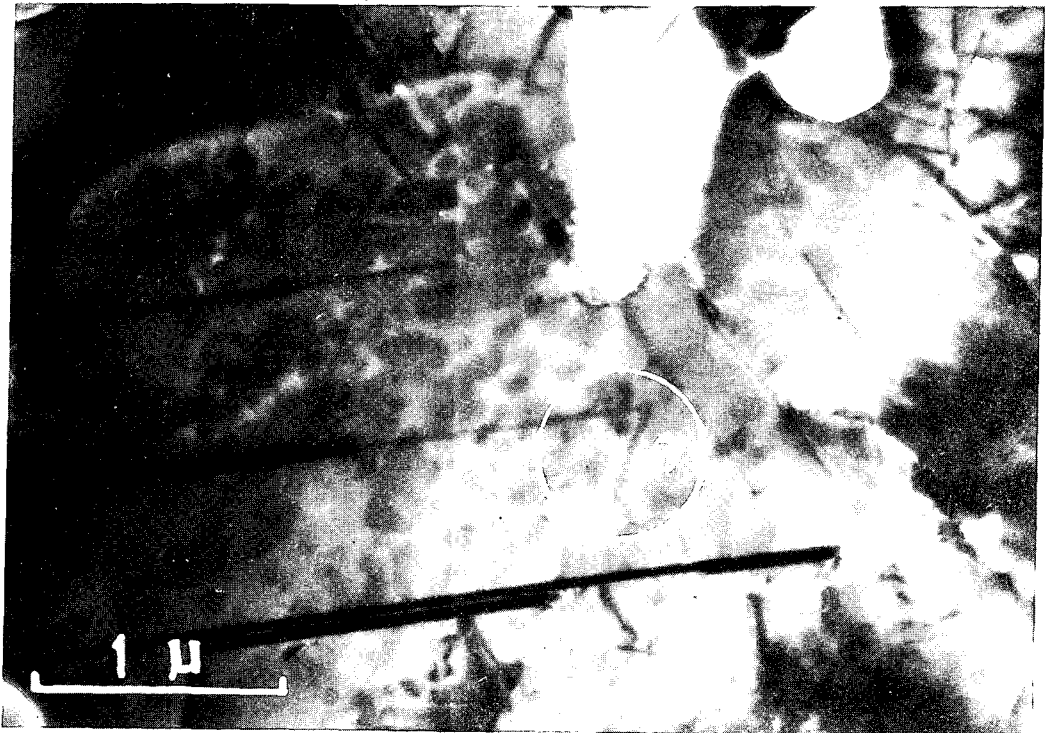


Fig. 6. Electron micrograph of epitaxial Ag film evaporated at  $350^\circ\text{C}$  and annealed at  $500^\circ\text{C}$  for 1.5 hrs., showing 3-fold  $\{010\}$  stacking faults(S) and dislocations(D).