

Co/Al 다층 박막 구조 시스템에서의 열처리에 따른 계면 반응에 관한 연구

강 성 관, 이 상 훈, 고 대 홍*
연세대학교 세라믹공학과

A Study on the Interfacial Reaction of Co/Al Multilayer System

Sung-Kwan Kang, Sang-Hoon Lee and Dae-Hong Ko*
Department of Ceramic Engineering, Yonsei University
(Received May 25, 2000)

ABSTRACT

We investigated the microstructure, electrical property, and magnetic property of Co/Al multilayer after annealing treatment. CoAl was formed during depositing Co/Al multilayer due to the interfacial reaction. After annealing treatment, Co₂Si was formed at the Co/Si interface. The sheet resistance of Co 2 nm/Al 2 nm multilayer have the lowest value and the Rs of multilayer decreased with the increase of annealing temperature due to the formation of Co₂Si phase. The Ms of 2 nm Co/2 nm Al multilayer have the lowest value and the Ms of multilayer increased with the increase of film thickness.

Key words : CoAl, Co/Al, Interfacial reaction, Microstructures, Multilayer

서 론

최근 기존의 단일 박막이나 이중층 박막의 물성과 응용의 한계를 극복하기 위해, 다층 박막을 사용한 새로운 재료적 특성을 개발하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다(Schuller et al., 1988; Clemens et al., 1990). 그러나 이러한 다층 박막은 구조가 복잡하여, 다층을 이루는 각각의 박막 층들, 박막 층들간의 계면반응, 그리고 계면-계면간의 상호작용에 관한 많은 연구가 필요하며, 특히 원하는 다층 박막의 특성을

얻기 위해서는, 초기 다층 박막 구조를 형성하는 각 층들의 구조 변화 뿐만 아니라 후속 열처리 공정에 따른 다층 박막의 물성 변화를 계면에서의 미세구조의 변화와 연관지어서 연구하는 것이 필요하다(Mitsuzuka et al., 1990; Hollanders et al., 1990; Wu et al., 1997a, b).

다층 박막에서의 초기 반응에 대한 연구는 주로 금속-금속(Stearns et al., 1988; McIntyre et al., 1997; Hirvonen et al., 1986), 또는 금속-반도체(Ounadjela et al., 1989; Shim et al., 1995; Carlsson et al., 1997) 다층 박막 시스템을 이용하여, 증착 초기 단계에서부터 저온 열처리 단계에 걸쳐 일어나는 박막의 미세구조

이 논문은 1998년 한국학술진흥재단의 신소재 연구 사업의 학술 연구비에 의하여 연구되었음.

* Correspondence should be addressed to Dr. Dae-Hong Ko, Department of Ceramic Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-dong, Seodaemun-ku, Seoul, 120-749, Korea. Ph.: (02) 361-2854, FAX: (02) 365-5882, E-mail: dhko@mail.yonsei.ac.kr

Copyright © 2000 Korean Society of Electron Microscopy

변화에 대한 재료 과학적 분야에서 진행되어 왔으며, 특히 초기 반응이 후속 공정에서의 반응 과정 및 반응 속도에 큰 영향을 주기 때문에, 초기 저온에서의 계면 반응에 대한 연구가 활발하게 진행되어져 왔다 (Clemens et al., 1988; Yan et al., 1994; Benedictuset al., 1998).

본 연구에서는, 강자성 재료와 비자성 재료로 구성된 Co/Al 다층박막 구조에서, 증착 후 및 후속 열처리에 따른 계면 반응에 의한 미세 구조 변화를 관찰하고, 계면 반응의 결과로 형성된 반응 화합물의 전기적 특성과 자기적 특성의 변화를 미세 구조 변화와 연관지어 설명하고자 한다.

실험 방법

본 실험에서는 Co/Al 다층 박막을 (100) 단결정 실

리콘 기판위에 초고진공 직류원 마그네트론 스파터링 시스템을 사용하여 증착하였다. 증착 전 챔버는 $3.0 \pm 0.2 \times 10^{-8}$ torr로 예비 압력을 유지하였으며, 증착 압력은 3.0 ± 0.2 mtorr로 일정하게 유지되도록 조절하였다. 박막의 증착 속도는 Co-1Å/sec, Al-1Å/sec 정도로 조절하여 각각 2/2, 5/5, 10/10 nm의 두께로 다층 박막을 제조하였으며, 아르곤 가스 분위기의 관상로를 이용하여, 200~600°C의 온도 범위에서 후속 열처리를 진행하였다. 박막의 증착 과정은 먼저 (100) 실리콘 단결정 기판상에 Co를 증착하고, 다음에 같은 두께의 Al을 교대로 증착한 후, 다시 맨 상위층을 Co로 증착하는 교대 증착 방식을 이용하였다.

증착 직후, Co/Al 다층 박막 구조의 결정 상태 및 후속 열처리에 따른 미세 구조 변화를 관찰하기 위하여, X-선 회절 분석기 (X-ray diffractometer, XRD) 와 고분해능 투과 전자 현미경 (High Resolution Trans-

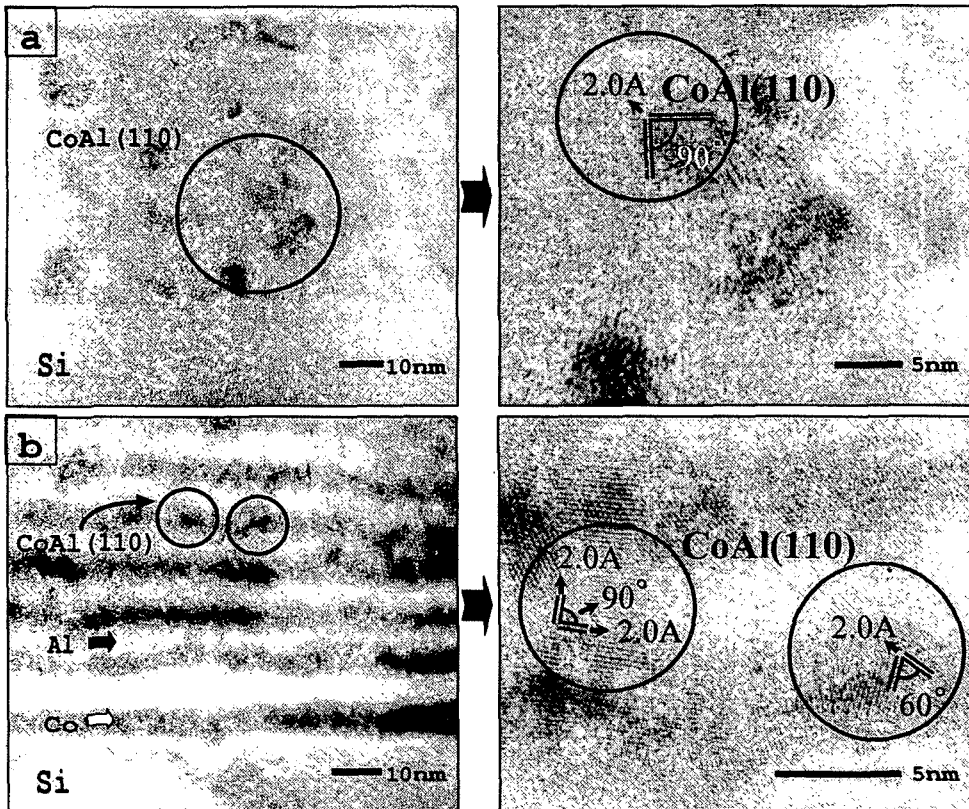


Fig. 1. TEM micrographs of the as-deposited Co/Al multilayer; (a) Co 2 nm/Al 2 nm and (b) Co 5 nm/Al 5 nm.

mission Electron Microscopy, HRTEM)을 이용하였다. 또한 다층 박막의 미세 구조 변화에 따른 전기적, 자기적 특성을 분석하기 위하여, 4점 탐침기(Four point probe)와 진동 시료형 자속계(Vibrating Sample Magnetometer, VSM)를 이용하여 면저항(R_s , [Ω/\square])과 포화 자화값(M_s , [emu])을 측정하였다.

결과 및 고찰

1. Co/Al 다층 박막의 미세 구조 관찰

증착 직후 Co/Al 다층 박막의 단면 TEM 사진을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보이는 바와 같이, Co

2 nm/Al 2 nm 다층 박막의 경우 Co와 Al의 계면 구분이 명확하지 않고 CoAl이 주로 관찰되고 있으나, Co 5 nm/Al 5 nm의 경우, Co와 Al의 관찰로 계면이 뚜렷하게 구분되고, Co와 Al의 경계에 CoAl이 관찰되고 있음을 알 수 있다. 이러한 CoAl상의 관찰은 XRD와 HR-TEM 사진 상에서의 격자 줄무늬의 면 각도와 거리를 계산하여 확인하였다. Co/Al 다층 박막의 증착 초기에 CoAl 결정립들이 존재한다는 사실로 다층 박막의 증착 상태에서, 이미 새로운 금속간 화합물을 형성한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 2는 Co 5 nm/Al 5 nm 다층 박막을 550°C로 1시간 동안 열처리한 후의 단면 TEM 사진이다. Fig. 2(b)의 HR-TEM 사진으로부터, 550°C의 고온 열처리에

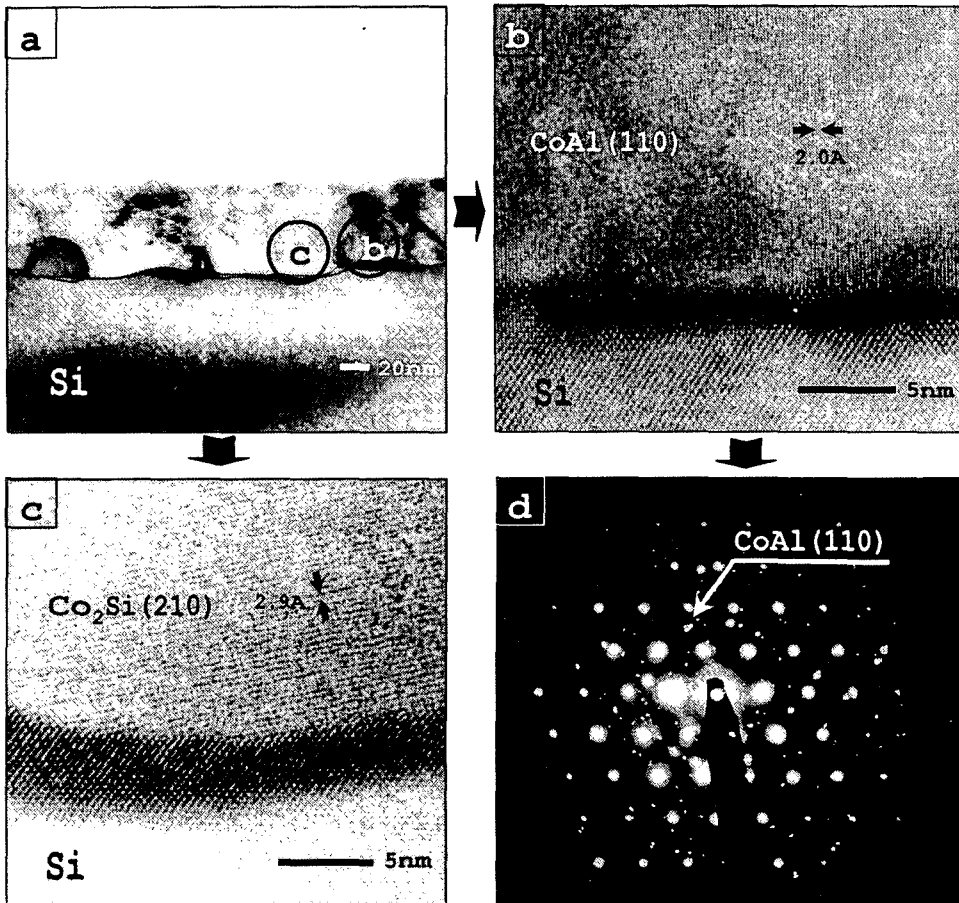


Fig. 2. TEM micrographs of the Co 5 nm/Al 5 nm multilayer annealed at 550°C for 1 hour; (a) low magnification, (b) CoAl (110), (c) Co₂Si (210), and diffraction pattern corresponding to (b).

의해 Co와 Al간의 반응으로 CoAl 상이 Co와 Al의 계면뿐만 아니라 하부의 Si 기판으로까지 성장됨을 확인할 수 있었다. CoAl 상이 Si상에 쉽게 잘 성장할 수 있는 것은, CoAl 상이 Si 기판과 5.3% 정도의 낮은 격자 부정합도(lattice mismatch)를 갖기 때문에 기판에 의한 스트레스의 영향을 크게 받지 않고 성장이 이루어지기 때문으로 여겨진다. 또한 Fig. 2(d)에 나타난 회절환 도형의 반지름을 계산하여 구한 역격자 지수와 면간 거리로부터 다층 박막내에 CoAl 상이 존재함을 추가로 확인할 수 있었으며, Fig. 2(c)의 HR-TEM 사진으로부터 Co와 Si 기판 사이의 반응으로 Co₂Si 상이 형성됨을 관찰하였다.

Fig. 3은 550°C에서 열처리한 Co 5 nm/Al 5 nm 다층 박막의 XRD 분석 결과로, TEM 상에서 관찰되어진 것처럼 CoAl상과 Co₂Si의 형성을 확인할 수 있었다. 이와 같이 CoAl상의 결정립 크기가 크고, Si 위에서 (110) 방향의 우선 배향성을 보이는 결과는 GaAs 기판위에 Co/Al 다층 박막을 증착시킨 결과와 유사하다 (Ko, 1992).

2. Co/Al 다층 박막의 전기적, 자기적 특성 변화

Co/Al 다층 박막의 열처리 온도에 따른 면저항 값의 변화를 Fig. 4에 나타내었다. 증착 직후의 면저항 값은 Co 2 nm/Al 2 nm인 다층 박막의 경우가 가장 큰 값을 나타내며, 열처리 온도가 증가함에 따라 면저항 값이 급격하게 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 증착

직후, Co/Al 다층 박막의 면저항값들 중에서 Co 2 nm /Al 2 nm일 때가 다른 두께의 Co/Al 다층 박막에 비해 큰 면저항값을 갖는 이유는 증착중에 계면 반응으로 인해 CoAl의 형성으로 낮은 저항값을 갖는 Co층과 Al층의 두께 감소에 따라 다층 박막의 전체 면저항값은 증가하기 때문이다. 또한 열처리 온도가 450°C, 500°C, 550°C로 증가함에 따라 다층 박막의 전체 면저항값이 급격히 감소함을 알 수 있는데, 이는 주로 Si-Co간 계면 반응에 의한 코발트 실리사이드 화합물의 성장에 의한 것이라고 생각할 수 있다.

액화 헬륨을 이용하여 온도를 5K로 유지시키면서 증착 초기 상태의 Co/Al 다층 박막의 포화 자화값의 변화를 SQUID (Superconductor Quantum Interface

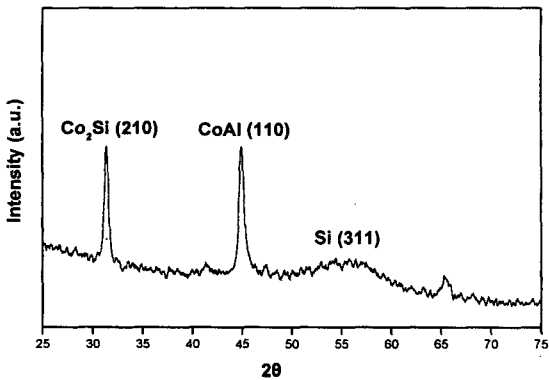


Fig. 3. XRD spectra of the Co 5 nm/Al 5 nm multilayer annealed at 550°C for 1 hour.

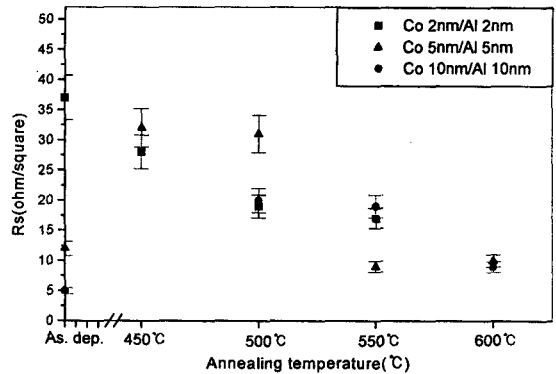


Fig. 4. The sheet Resistance values (Rs) of the as-deposited Co/Al multilayer with annealing temperature.

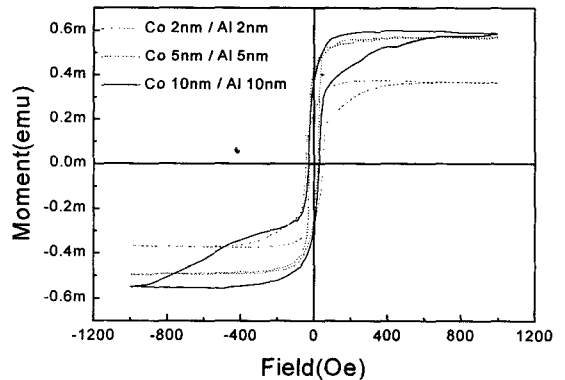


Fig. 5. Magnetization saturation values (Ms) of as-deposited Co/Al multilayer.

Device)로 측정하였다. Fig. 5는 Co/Al 다층 박막의 조성에 따른 증착 직후 상태의 포화 자화값을 비교한 것이다. 증착 직후 상태의 포화 자화값은 Co 2 nm/Al 2 nm 다층 박막의 경우가 가장 낮은 값을 나타냈으며, 다층 박막을 이루는 각 층의 두께가 증가할수록 포화 자화값이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다. 이는 다층 구조를 구성하는 각 층의 두께가 얇을수록 미반응된 강자성 Co층의 두께가 감소하기 때문이다.

감사의 글

본 연구는 1998년 한국학술진흥재단의 신소재 연구 사업의 학술 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- Benedictus R, Han K, Traeholt C, B tger A, Mittemeijer EJ: Solid state amorphization in Ni-Ti systems: The effect of structure on the kinetics of interface and grain boundary amorphization. *Acta Mater* 46(15): 5491-5508, 1998.
- Carlsson JRA, Sundgren JE, Li XH, Madsen LD, Hentzell HTG: Predicting the crystallization temperature variation with composition for amorphous silicon-based binary alloy thin films. *J Appl Phys* 81(3): 1150-1156, 1997.
- Clemens BM, Eesley GL, Paddock CA: Time-resolved thermal transport in compositionally modulated metal films. *Phys Rev B* 37(3): 1085-1096, 1988.
- Clemens BM, Sinclair R: Metastable phase formation in thin films and multilayers. *Mat Res Soc Bulletin* Feb.: 19-28, 1990.
- Hirvonen JP, Nastasi M, Mayer JW: Microstructure of ion-bombarded Fe-Ti and Fe-Ti-C multilayered films. *J Appl Phys* 60(3): 980-984, 1986.
- Hollanders MA, Thijsse BJ, Mittemeijer EJ: Amorphization along interfaces and grain boundaries in polycrystalline multilayers: An x-ray-diffraction study of Ni/Ti multilayers. *Phys Rev B* 42(9): 5481-5494, 1990.
- Ko DH: Interfacial reactions in Pt/GaAs, Bilayer of Al/Pt on GaAs, and multilayer of Co/Al on GaAs systems. Thesis: 135-141, 1992.
- McIntyre PC, Wu DT, Nastasi M: Interdiffusion in epitaxial Co/Pt multilayers. *J Appl Phys* 81(2): 637-645, 1997.
- Mitsuzuka T, Kamijo A, Igrarashi H: Structure and magnetic properties of Co/Al multilayered films. *J Appl Phys* 68(4): 1787-1790, 1990.
- Ounadjela K, Suran G, Machizaud F: Magnetic and structural properties of amorphous CoTi soft ferromagnetic thin films. *Phys Rev B* 40(1): 578-595, 1989.
- Schuller IK: Fabrication and Applications of Multilayered Structures. Plenum Press, New York, 1988.
- Shim JY, Kwak JS, Chi EJ, Baik HK, Lee SM: Formation of amorphous and crystalline phases, and phase transition by solid-state reaction in Zr/Si multilayer thin films. *Thin Solid Films* 269: 102-107, 1995.
- Stearns MB, Lee CH, Chang CH: Magnetic, X-ray and TEM studies of several multilayer systems. *The Metallurgical Society*?: 55-75, 1988.
- Wu P, Jiang EY, Bai HL, Wang HY, Wang CD: Influence of the thickness of titanium and cobalt layer on the interface and magnetization of Co/Ti multilayers. *Phys Stat So I(a)* 161(125): 125-131, 1997a.
- Wu P, Jiang EY, Wang CD, Bai HL: Temperature dependence of microstructure and magnetic properties of Co/Ti multilayer thin films. *J Appl Phys* 81(11): 7301-7305, 1997b.
- Yan ZH, Trudeau ML, Van Neste A, Schulz R, Ryan DH, Tessier P, Bormann R, Strom-Olsen JO: Artificially synthesized non-coherent interfaces in Fe-Ti multilayers and their influence on solid state reactions. *Mat Res Soc Symp Proc* 343: 235-240, 1994.

< 국문 초록 >

Co/Al 다층 박막을 2 nm/2 nm, 5 nm/5 nm, 10 nm/10 nm의 두께로 증착한 후, 후속 열처리에 따른 Co/Al 다층 박막의 미세구조와 전기적, 자기적 특성 변화를 관찰하였다. 증착 중에 계면 반응에 의해 CoAl 화합물이 형성되는 사실을 확인하였으며, 후속 열처리에 의해 결정질 화합물 CoAl상의 형성 반응이 활발하게 일어나고, Si과의 계면에서는 Co₂Si상이 형성됨을 확인하였다. Co/Al 다층 박막의 증착 직후, 조성에 따른 면저항값은 Co 2 nm/Al 2 nm 다층 박막의 경우가 가장 큰 값을 나타내었으며, 열처리 온도가 증가함에 따라 코발트 실리사이드 형성 등의 이유로 면저항값이 급격하게 감소함을 관찰

할 수 있었다. 또한 포화 자화값은 Co 2 nm/Al 2 nm 다층 박막의 경우가 가장 낮은 값을 나타내었고, 다층 박막을

이루는 각층의 두께가 증가할수록 포화 자화값이 증가하는 것을 관찰할 수 있었다.