

이온빔 스퍼터링 방법으로 증착한 NiFe/Ag 박막의 확산 거동

지재범, 이성래^{a)}, 문대원*

고려대학교 재료공학부, *한국표준과학연구원

A Study on Diffusion Behavior in NiFe/Ag Bilayer Films deposited by Ion Beam Sputtering Methods

J. B. Ji, S. R. Lee^{a)}, and D. W. Moon*

Division of Materials Science and Engineering, Korea Univ., Seoul

* Korea Research Institute of Standards and Science, Taejon

Abstract

We have studied diffusion behavior of NiFe/Ag bilayer deposited by on silicon Ion Beam Sputtering methods. The diffusion behavior of NiFe and Ag in NiFe/Ag thin film is analyzed by Medium Energy Ion Scattering Spectroscopy. For samples without Ta underlayer, silicides such as Ni-Si or Fe-Si were formed at Si substrate and NiFe interface. In contrast, Ag predominantly diffused into the NiFe layer probably through their grain boundaries for Ta underlayered samples.

1. 서 론

NiFe/Ag^{1, 2)}, CoFe/Ag³⁾ 및 CoFe/Ag/NiFe/Ag⁴⁾ 다층박막의 경우 300 °C 이상의 열처리에 의하여 NiFe 층의 입계를 따라 Ag가 확산하여 불연속화가 진행되며 이 때 Ag 원소가 이러한 불연속화를 일으키는 주된 확산 원소로 추측되어 지고 있다. Gibson과 Dobson⁵⁾은 Ag/Ni 박막을 열처리함에 따라 Ag가 Ni층 내로 확산되는 것을 관찰하였고 Lee⁴⁾ 등은 CoFe/Ag/NiFe/Ag 다층박막의 경우 CoFe층이 먼저 불연속화되고 그 후 NiFe층이 불연속화되는 현상을 보고한 바 있다. Ni, NiFe, 또는 CoFe 내로의 Ag의 확산은 다층 박막 내에서의 확산이 각 층의 표면 에너지를 최소화하려는 방향으로 진행되기

때문이라고 설명되고 있다. Ag/Ni 박막의 경우 Ag의 표면 에너지 (1.2 J/m²)가 Ni의 표면 에너지 (1.9 J/m²)보다 작다. 따라서 Ni층은 표면 에너지를 최소화하기 위하여 응집화 (agglomeration) 되려는 경향을 나타나게 되고 이러한 응집화로 인하여 Ni는 3차원적인 섬상 구조로 성장되게 된다. Ag는 이러한 섬상 구조로 성장된 Ni입자들 사이에 존재하는 입계를 따라 확산하여 표면에너지를 최소화하게 된다. 따라서 Ag/Ni 박막에서는 Ag가 우세한 확산 원소로 작용하게 된다.⁶⁾ NiFe/Ag 다층박막의 경우 NiFe의 표면 에너지는 Ni의 표면 에너지와 근사한 값을 가지게 됨으로 Ag를 열처리에 의한 주된 확산 원소로 가정할 수 있다.

열처리에 의한 NiFe/Ag 박막에서의 NiFe와 Ag

의 확산 거동을 관찰하기 위하여 Si/NiFe 100Å/Ag 40Å, Si/Ta 20Å/NiFe 200Å/Ag 40Å의 박막을 증착한 후 각 시편에 대하여 270°C 이상의 온도 범위에서 열처리하였고, 각각의 경우에 대하여 중에너지 이온 산란 장치를 이용하여 분광도(spectrum)를 얻어 보았다. NiFe/Ag 다층박막의 불연속화²⁾와 이러한 불연속화를 일어나게 하는 Ag의 확산 거동을 정확히 기술하기 위해서는 Ag의 확산에 의해서 NiFe 층 내에서 Ag bridge^{2, 7)}가 형성될 수 있을 정도의 Ag층(40Å)과 NiFe층(20Å)의 두께를 가진 박막에 대한 실험이 선행적으로 이루어질 수 있어야 한다. 따라서 NiFe/Ag 다층박막의 불연속화 과정을 정확히 기술하기 위해서는 증착된 NiFe20Å/Ag40Å 다층박막의 열처리에 의한 Ag와 NiFe의 확산 거동을 관찰하여야 한다. 그러나 실제적으로 NiFe20Å, Ag40Å 두께의 층이 반복 적층된 다층박막의 열처리에 의한 확산 거동과 계면의 변화를 비파괴적인 방법을 사용하여 in-situ 상태로 관찰할 수 있는 장비는 매우 드물다. 나노(nano) 두께를 가지는 박막 재료의 조성과 구조 분석이 in-situ 상태 하에서 비파괴적인 방법으로 이루어 질 수 있는^{8, 9)} 중에너지 이온 산란 장치의 경우에도 장비 자체가 가지는 깊이 분해능의 한계로 인하여 NiFe20Å/Ag40Å 다층박막의 확산 거동 관찰은 가능하지 않았다. 따라서 Si/(Ta 20Å)/NiFe (100Å/200Å)/Ag 40Å 박막을 열처리하여 관찰된 NiFe, Ag의 확산 거동으로는 NiFe/Ag 다층박막의 불연속화 과정을 직접적으로 언급할 수는 없다. 본 실험에서는 Ag가 NiFe 층에 비해 매우 얇은 경우에 일어날 수 있는 Ag, NiFe의 확산 거동을 관찰하여 실제 NiFe/Ag 다층박막의 불연속화 과정을 이해하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 이온빔 스퍼터링 방법을 이용한 다층막 시편제작

박막을 증착하는데 사용된 장비는 이온빔 스퍼터링 증착장비로 스퍼터링 시키기 위한 DC Ar gun (ION

TECH 사의 model 3.0-1500-100 ion source) 을 1000 eV로서 1 mA/cm² 정도의 전류 밀도를 사용한다. 기판 위에 성장하는 박막 표면을 보조적으로 조사하기 위한 RF 이온총, 가스 주입장치, 시편 이송 시스템 및 타겟 holder등으로 구성되어 있다. 다층박막 및 합금박막을 증착시킬 수 있도록 제작되어진 회전 및 직선 이동이 가능한 타겟 holder에 타겟 레일을 silver paste나 bolt로 고정시킬 수 있고 이온빔의 스퍼터링에 의해서 온도가 올라가지 않도록 냉각수에 의한 냉각장치가 되어 있다. 최대 6인치 실리콘 기판 위에 균질한 박막을 증착할 수 있도록 rotary motion feed-through에 step motor를 연결하여 기판(substrate)을 전기적으로 회전시킬 수 있으며 회전속도를 조절할 수 있도록 제작하였다. Base pressure는 1×10⁻⁸ torr정도로 유지한다.

본 실험에서는 Ni₈₀Fe₂₀의 퍼멀로이 타겟을 사용하지 않고 이온빔에 의해 스퍼터링 되는 위치를 변화시켜 원하는 조성의 합금박막을 증착할 수 있도록 타겟 홀더의 위치를 이동이 가능하게 제작한 타겟 홀더의 전면부에 Ni와 Fe 타겟을 후면부에는 Ag와 Ta 층을 증착하기 위한 Ag와 Ta 타겟을 각각 장착한 후 NiFe 층을 증착하기 위하여 홀더의 위치를 변화시켜가며 Ni-Fe 합금박막을 증착하였다. 또 증착된 합금박막의 조성 분석을 위하여 증착된 시료를 대기 중으로 노출시키지 않고 in-situ 조성분석을 할 수 있는 다목적 표면 분석 장비로 이동시켜 XPS 조성 분석을 하였다.

2.2 자기 및 자기저항 성질 측정

포화자화(Ms), 포화 자계(Hs), 보자력(Hc) 및 자기적 성질의 변화는 VSM(Vibrating Sample Magnetometer, 미국 DMS사 model 880)을 이용하여 상온에서 박막면에 평행한 방향으로 ±1000 Oe 까지 자기장을 가하여 측정하였다.

자기저항 값들은 상온 하에서 4탐침법을 이용하여 측정하였다.

고순도 Ar (99.99%) 가스 분위기 하에서 시편을 열처리하였다. 이러한 열처리는 두 가지 경우로 나

누어 행하였다. 첫째, 열처리 온도를 특정한 한 온도로 고정시킨 후 시간을 각각 1, 3, 5, 7, 10, 12, 15, 20분으로 변화시키면서 열처리를 행한 경우와 둘째, 열처리 시간을 일정하게 유지시킨 후 열처리 온도를 300°C~400°C 온도 범위 내에서 10°C의 온도간격으로 변화시키며 열처리를 하여 열처리 온도와 시간에 따른 다층막의 자기저항 거동을 얻고 각 경우에서 얻어진 자기저항 값으로부터 최적의 열처리 온도와 시간을 찾도록 하였다.

2.3 다층박막의 구조 및 확산 거동 분석

X선 회절 (Rigaku model D/MAX-RC, 12kw)은 Cu K α ($\lambda=1.542\text{\AA}$) 선을 사용하여 30°~50°의 범위에서 2°/min.의 속도로 이루어 졌으며 Ni를 filter 로 사용하였다.

열처리에 의한 Ag, NiFe 층의 확산 거동을 관찰 하기 위해서 중에너지 이온 산란 분석 (Medium Energy Ion Scattering Spectroscopy, MEIS) 장비를 사용하였다. 중에너지 이온 산란 분석 장비(이하 MEIS)는 50 KeV~3 MeV 사이의 에너지를 가진 수소나 헬륨 이온을 고체표면에 충돌시켜 후방 산란되는 이온의 개수와 에너지를 측정하여 시료의 조성과 원소분포, 원자구조 및 두께에 관한 정보를 얻는 RBS 장비와 비교해서 원리상의 차이점은 없다. 다만 입사 이온의 에너지가 수백 KeV이고, RBS에서 사용하는 반도체 검출기 대신에 정전형 에너지 분석기를 사용하기 때문에 RBS에 비해서 분해능이 월등히 향상된 차이점이 있다. 따라서 MEIS는 시료의 조성과 원소분포, 원자구조 및 두께에 관한 정보를 nm 이하의 깊이 분해능으로 수십 nm 깊이까지 분석할 수 있다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 Si/NiFe100Å/Ag40Å

Fig. 1은 Si/ NiFe100Å/ Ag40Å 박막의 초기 증착 상태에 대한 중에너지 이온 산란 분광도 (MEIS

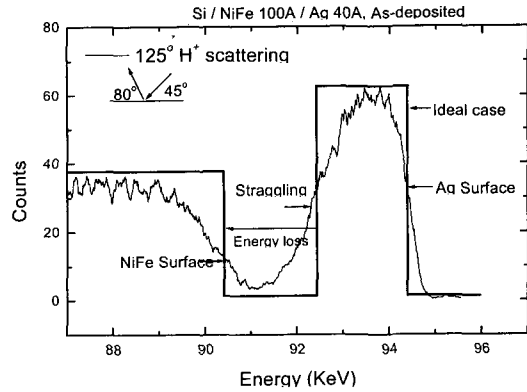


Fig. 1 MEIS spectrum of as-deposited Si/NiFe 100 Å/Ag 40 Å bilayer film.

spectrum)이다. 수소이온을 이용한 이온 산란 실험의 경우 상대적으로 무거운 원자들에 대한 산란 인자 상수(kinematic factor) k 값의 차이가 적어 각 원자들로 이루어진 층의 분리가 어려운 단점이 있다. 100 KeV로 가속시킨 수소를 산란 이온으로 사용하게 될 경우 산란 각도에 따른 Ag, NiFe층에 대한 산란 인자 k의 값(kinematic factor)은 다음과 같다. 90°의 산란 각도로 각 층에서 산란 될 경우 $k_{NiFe}=0.966$, $k_{Ag}=0.982$ 의 값을 가지게 되며 각 층에 대해서 125°의 산란 각도로 산란되어 나오게 되는 경우에는 $k_{NiFe}=0.947$, $k_{Ag}=0.971$ 의 값을 가지게 된다. 따라서 125°의 산란각도로 100 KeV로 가속된 수소 이온을 산란시킬 경우 NiFe, Ag 각 층에 대한 분해능을 향상시킬 수 있다. 그러나 125°의 산란각을 가지는 경우 검출기(detector)상에서 검출할 수 있는 수소 이온의 상대적인 개수가 줄어들게 되어 실험 효율이 떨어지는 단점이 있다. 본 실험에서는 125° 산란 각도로 이온을 산란 시켜 각각의 NiFe와 Ag층들을 분리해 낼 수 있었으며 분리되어진 각각의 NiFe, Ag층을 분광도상에 나타내었다.

Fig. 2는 Si/NiFe100Å/Ag40Å 박막 시편을 360°C에서 각각 1분, 4분간 열처리함에 따라 NiFe층이 Si 내부로 급격하게 확산하여 Si 기판과 반응하게 되는 것을 나타내고 있다. 분광도상의 변화를 살펴

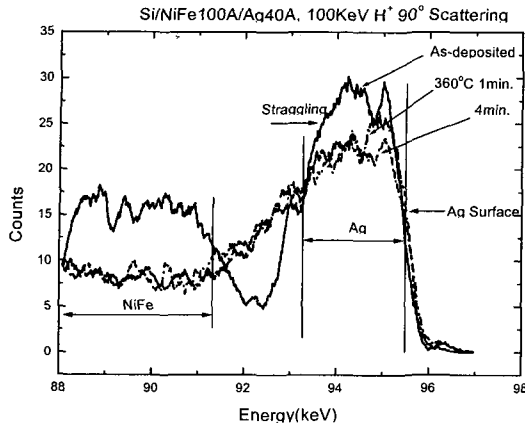


Fig. 2 MEIS spectrum of as-deposited and annealed Si/NiFe 100 Å /Ag 40 Å bilayer at 360 °C for 1 and 4 min.

보게 되면 초기 증착상태에 대하여 시편을 1분간 열처리하게 됨에 따라 수소 이온의 NiFe층에 대한 산란 강도가 급격히 감소하고 있다. 이러한 NiFe층에 대한 산란 강도 감소는 NiFe층의 Si 기판 내로의 확산을 나타내고 있다. 이러한 NiFe층의 Si내로의 급격한 확산은 Ni-Si, Fe-Si간의 silicide를 형성^{10, 11)} 하게 될 것으로 예상되어 지며 이러한 Si과 NiFe의 반응은 1분 이내의 열처리에 의해 매우 급격하게 이루어지게 된다. 분광도상에서의 NiFe층에 대한 산란 강도의 감소는 열처리 시간을 증가시킴에 따라 계속적으로 일어나지 않으며 4분간의 열처리에 의한 NiFe층의 산란 강도 감소는 1분간의 열처리에 의한 경우와 비교하여 매우 미약하다. 이러한 분광도상에서의 변화는 Si 기판 내로의 NiFe층의 확산이 열처리 시간을 증가시킴에 따라 계속적으로 진행되는 것이 아니라 초기 형성된 Ni-Si, Fe-Si간의 silicide 층에 의하여 NiFe층의 Si 기판 내로의 확산이 계속적으로 이루어지지 않음을 나타내게 된다. 중에너지 이온 산란 분광도 상에서는 이러한 반응이 일어난 깊이와 반응 면적을 확인할 수는 없었다. 한편 이러한 Si과 NiFe간의 열처리에 의한 반응으로 인하여 Ag, NiFe의 열처리에 의한 확산거동을 관찰할 수 없었다. 그러나 Ta하지층을 형성하지 않은 경우

Si과 NiFe간의 반응이 유발되며 이러한 반응으로 인하여 전체적인 박막에서의 열적 안정성이 급격히 약화 될 수 있다는 사실을 확인할 수 있었다.

3. 2 Si/Ta20 Å/NiFe200 Å/Ag40 Å

Si 계면 상에서의 silicide 형성을 억제하여 NiFe와 Ag의 열처리에 의한 확산 거동을 관찰하기 위하여 Ta 하지층을 증착한 후 NiFe 200 Å, Ag 40 Å을 증착하였다. NiFe100 Å/Ag40 Å 박막에 Ta 하지층을 증착시키게 되면 중에너지 이온 산란 분광도 상에서 NiFe100 Å의 두께가 Ta층을 분리해 낼 정도로 충분하지 않으므로 Ta 층에 의한 수소 이온의 산란이 NiFe와 Ag층과 중첩되어 나타나게 된다. 따라서 NiFe와 Ag층의 분리가 어렵다. 이와 같은 이유로 중에너지 이온 산란 분광도상에서 NiFe와 Ag층을 분리할 수 있도록 NiFe의 두께를 200 Å으로 증가시켜 시편을 증착하였다. Fig. 3은 Si/Ta20 Å/NiFe200 Å/Ag40 Å 박막의 초기 증착 상태에서 얻어진 이온 산란 분광도이다. Si/NiFe100 Å/Ag40 Å 박막에서 얻어진 분광도 예와 같이 NiFe층과 Ag층을 분리하여 얻을 수 있었다. Ta 하지층을 형성하지 않은 경우에 대한 NiFe/Ag계면상의 차이가 분광도상에서 관찰되지 않았으나 수소 이온의 straggling 효과⁹⁾등으로 인하여 Ta 하지층에 의한

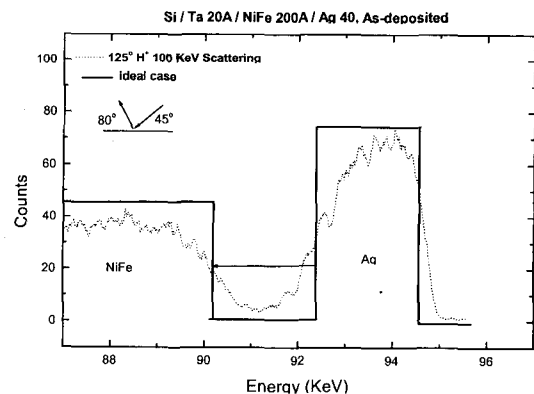


Fig. 3 MEIS spectrum of as-deposited Si/Ta 20 Å /NiFe 200 Å/Ag 40 Å bilayer film.

계면구조의 차이 등에 대한 정량적인 분석은 이루어지지 않았다.

Fig. 4는 Si/Ta 20 Å / NiFe 200 Å / Ag 40 Å 박막의 열처리에 의한 MEIS 분광도의 변화 양상으로 NiFe와 Ag층의 확산 거동을 나타내고 있다. 270°C 열처리 시 Ag, NiFe층의 뚜렷한 변화는 관찰되지 않는다. 그러나 300°C의 온도 범위에서 열처리하게 되면 분광도상에서 얻어지는 NiFe층과 Ag층에 대한 수소 이온 산란의 양상이 변화되고 있음을 관찰할 수 있다. 300°C 온도 하에서 열처리 시간을 증가시키게 되면 분광도상에 나타나는 각 피크들의 형태가 변화하여 Ag층을 나타내는 피크의 강도와 면적이 급격히 감소하고 있으며 초기 증착 상태에서 존재하던 Ag층과 NiFe층의 층간 계면이 서서히 무너지고 있다. 이러한 분광도상에서의 각 피크들의 변화는 열처리에 의해 Ag가 우선적으로 N_{IF} 층으로 확산하여 박막의 구조가 변화하고 있음을 나타내고 있다.

NiFe의 표면 에너지가 Ni의 에너지 (1.9 J/m^2)와 근사하다고 가정하면 NiFe/Ag 박막 내에서의 확산은 각 층의 표면 에너지를 최소화하려는 방향으로 진행된다.⁵⁾ 따라서 가장 지배적인 확산 경로인 결정 입계를 따라 Ag가 확산되어 진다고 볼 수 있다.

얻어진 MEIS 분광도상에서 열처리에 따른 Ag의

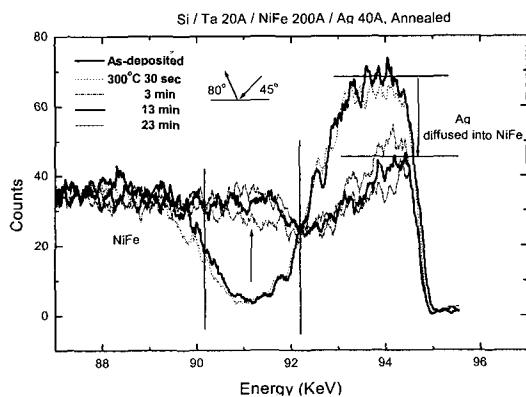


Fig. 4 MEIS spectrum of as-deposited and annealed Si/NiFe 200 Å / Ag 40 Å bilayer at 300°C for 30 sec, 3 min, 13 min and 23 min.

확산 정도를 계산하여 보면 300°C의 온도에서 90초간 열처리하게 될 때 초기 증착상태에서 계산된 Ag 양의 약 1/4 정도가 NiFe 내로 확산하였다. 90초 정도의 매우 짧은 시간 내에 전체적인 Ag층 중 1/4 정도의 대단히 많은 Ag가 확산하기 위해서는 매우 빠른 확산 경로를 통한 Ag의 이동이 요구된다. Ag와 NiFe의 경우 300°C에서는 열역학적으로 상호 고용도가 거의 존재하지 않으며 Ag와 NiFe가 결정격자를 통한 상호확산을 위해서는 입계확산에 필요한 활성화 에너지보다 더 큰 에너지가 요구된다. 따라서 분광도 상에 나타난 90초 정도의 짧은 시간 내에 상당한 정도의 Ag층 변화는 Ag와 NiFe의 상호 확산에 기인한 것으로 판단할 수 없다. 따라서 열처리에 따라 MEIS 분광도 상에 나타난 NiFe, Ag층의 변화는 Ag층의 NiFe층 내의 입계확산을 나타내고 있다.

4. 결 론

이온빔 스퍼터링 증착방법을 사용하여 제작한 NiFe/Ag 다층박막의 확산 거동을 해석하기 위하여 bilayer 시편을 제작하여 열처리에 의한 구조변화를 중에너지 이온 산란 분광 장비 (MEIS)를 이용하여 열처리에 의한 NiFe와 Ag의 확산 거동을 관찰하였다.

NiFe 층 위에서 Ag의 확산이 매우 빠르게 일어나며 Ta 하지층을 증착하지 않은 경우 열처리시 NiFe층과 Si 계면상에서 silicide가 형성되는 것을 관찰하였다. Ta 하지층을 증착한 경우, NiFe 층의 입계를 따라 확산하게 되는 Ag 거동을 MEIS 분광도상에 관찰할 수 있었다.

후 기

본 연구는 과학기술부 국가지정연구실 및 극미세 구조기술 (nanoMAT2G-18)의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참고문헌

1. T. L. Hylton, K. R. Coffey, M. A. Parker and J. K. Howard : science 261, (1994) 1021; T. L. Hylton, K. R. Coffey, M. A. Parker and J. K. Howard : J. Appl. Phys. 75, (1994) 6382
2. E. Sneck, R. Sinclair, T. L. Hylton, K. R. Coffey, M. A. Parker, J. K. Howard,
3. J. D. Jarratt and J. A. Barnard : J. Appl. Phys., 76 (1994) 6478
4. K. H. Lee, S. R. Lee, and Y. K. Kim : Appl. Phys. Lett., 77, (2000) 4199
5. M. J. Gibson and P. J. Dobson : J. Phys. F, 5, (1975) 864
6. T. L. Hylton, K. R. Coffey, M. A. Parker and J. K. Howard : J. Appl. Phys., 75, (1994) 7058
7. S. Bouat, S. Auffret, B. Rodmacq : J. Magn. Magn. Mater., 165, (1997) 338
8. 이재철 : 박사 학위 논문, 충남대 물리학과, 1995
9. 하용호 : 석사 학위 논문, KAIST 화학과, 1997
10. E. A. Brandes and G. B. Brook : Smithells Metal Reference Book, 7th ed., Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992 (11-19)
11. P. W. Atkins : Physical chemistry, 4th ed., Oxford Univ. press, Oxford, 1990