

Fe/Au 이중층의 응집현상을 이용한 FePd 나노 점 형성에 관한 연구

구정우^a · 김재민^a · 류동훈^a · 최범진^a · 김동우^a · 이두현^a
김은일^a · 미타니 세이지^b · 가미코 마사오^c · 하재근^{a*}

^a광운대학교 전자재료공학과, 서울 139-701

^b물질재료연구기구 자성재료센터, 츠쿠바, 일본 305-0047

^c동경대학교 생산기술 연구소, 도쿄, 일본 153-8505

(2010년 10월 21일 받음, 2010년 11월 13일 수정, 2010년 12월 8일 확정)

자기조립화된 Fe/Au 이중층 위에 L1₀형 구조를 갖는 FePd 나노 점을 성공적으로 제작하였다. AFM를 이용하여 초기에 편평한 Fe/Au 이중층 박막이 온도가 증가함에 따라서 응집되어 나노 점 구조로 변형되는 것을 확인하였다. 또한 형성된 이중층위에 FePd 다층막을 300°C, 350°C, 400°C, 450°C에서 각각 증착하였다. 초격자 구조를 갖는 FePd 다층막의 표면형상은 응집현상에 의하여 자기조립화된 이중층의 형상과 유사하였다. XRD 측정결과, 350°C 이상에서 열처리된 FePd 다층막은 L1₀형 구조를 갖는다는 것을 확인하였다. 그리고 박막두께에 따른 XPS 측정결과는 전체 박막의 화학적 조성이 증착순서와 일치하는 것을 보여주었다. 결과적으로 추가적인 식각공정 없이 화학적으로 규칙화된 FePd 초격자 나노 점의 제작에 성공하였다.

주제어 : 자기조립화, 응집현상, FePd 초격자, 나노 점

I. 서 론

재료들의 다양성과 함께 특별한 패턴을 갖는 실용적인 나노구조를 제작하는 것은 마이크로 전자장치의 발전에 필요하다. 특히, 금속 나노구조는 전자 및 광학장치를 비롯하여 DNA 검출과 같은 바이오 기술 등에 폭넓게 응용할 수 있다 [1-6]. 마이크로 전자산업에서는 전자빔 리소그래피 (electron beam lithography, EBL) 그리고 초점 이온 빔 (focused ion beam) 등 다양한 나노구조 박막 제작 방법이 사용되고 있다 [7-8]. 그러나 이같은 방법들은 미세가공의 물리적 한계에 도달하고 있으며, 고비용이라는 극복할 수 없는 결점을 가지고 있다. 그 대안으로서 자기조립화 공정을 기반으로 한 나노구조 박막 제작이 활발하게 연구되어져 왔다. 최근 금속과 반도체 나노박막 분야에서 외부적 힘에 의한 박막의 dewetting 특성을 활용하여 자기구조화된 박막 표면을 형성하는 방법에 관심이 집중되고 있다. Facsko 등은 높은 Ar⁺ 이온 스퍼터링 장치를 이용하여 Sb 화합물 박막의 표면 위에 밀집화된 나노구조를 [9], Favazza 등은 레이저로 Co 박막을 녹여 구조화된 나노구

조를 제작하는 데에 성공하였다 [10]. 이밖에도 자기조립화된 금속 또는 반도체 나노구조를 버퍼층의 도움으로 성장시키는 (buffer layer assisted growth) 기술을 사용하여 나노구조의 형상적 특징을 조절하는 나노구조화에 관한 연구가 보고되고 있다 [11-14]. 그러나 앞서 열거한 방법들은 박막의 dewetting을 촉발시키기 위한 높은 에너지를 박막 표면에 인가하여야 하며, 비활성 가스를 응결시켜 버퍼층으로 사용하기 위한 극저온 환경의 조성 등 매우 까다로운 공정을 거치는 결점을 가지고 있다. 또한 자기구조화를 기본으로 한 제작 방법은 간단한 단일 또는 합금 박막 시스템에서 연구되어 왔다. 향후 나노구조 제작 기술은 공정이 복잡하지 않고 간단하며, 또한 이층 또는 다층 시스템같은 다양한 영역에서도 적용시킬 수 있어야 한다.

최초에 증착된 박막의 구조는 후 열처리에 의하여 형태학적으로 바뀔 수가 있다 [15]. 박막 표면에 외부로부터 일정수준 이상의 에너지가 인가되면, 박막이 갖는 표면, 계면 에너지의 차이로 인한 열역학적 상호작용으로 박막의 표면은 형태학적으로 변화한다. 증착한 박막과 기판의 계면 에너지 차의 감소, 박막 표면 에너지 그리고 응력이 응집현상

* [전자우편] jgha@kw.ac.kr

을 촉발시키는 원동력으로 작용한다. 응집현상은 크게 두 과정인 void 생성 그리고 void 성장으로 분류된다. 먼저 void가 생성되고, 그 후 열처리에 따라 void가 성장하게 된다. 열처리 시간이 증가하면 void coalescence가 일어나 박막의 전 영역에 void들이 성장하는 응집현상이 일어나게 되어 결과적으로 박막표면은 서로 떨어진 섬 형태를 이루게 된다 [16].

응집현상을 이용한 기존의 연구들은 단일층 구조에서 이루어져 왔다. 그러나 본 연구에서는 단일층과 비교하여 더 낮은 온도에서 응집효과를 활성화시키기 위해 단일층이 아닌 Fe/Au의 이중층의 구조로 실험을 진행하여 응집현상을 체계적으로 연구하였다. 또한 초고밀도 기록매체재료의 유력한 후보로 제안되고 있는 FePd 다층막을 선택하여, 응집현상에 의하여 형성된 이중층의 나노 점위에 FePd를 증착하여 증착된 FePd 다층막이 나노 점 형태를 그대로 유지하며 규칙화된 구조를 형성하는 지에 관하여 연구하였다.

FePd는 L1₀형 규칙구조를 가지고 있으며, 그 결정구조를 Fig.1에 나타내었다. 이 구조에서 c축의 길이는 a축의 길이보다 짧으며 이러한 구조를 이루기 위해선 충분한 열에너지가 필요하다. FePd는 불규칙 상태일 경우 FCC (Face Centered Cubic) 구조를 가지지만 규칙화되면 c축 즉 (001) 방향으로 배열되는 FCT(Face Centered Tetragonal) L1₀형 구조를 가지게 된다 [17].

본 연구에서는 Fe/Au 이중층 박막의 응집현상에 관하여 체계적으로 연구하고, 응집현상을 이용하여 형성된 자기조립된 나노 점 형상을 하지층으로 하여 FePd 다층막을 증착할 경우, 나노 점 형상이 유지되는 여부를 조사하여 향후 응용분야에 적용 가능한지를 조사하였다.

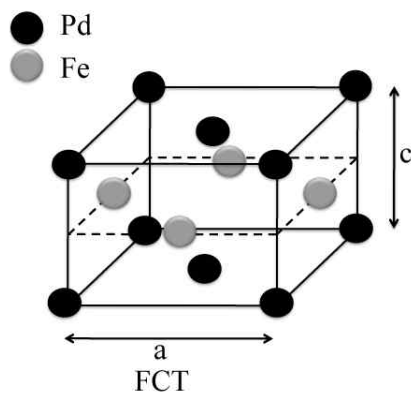


Figure 1. Crystal Structure of FePd superlattice.

II. 실험방법

기판은 1.0×1.0 mm 크기의 MgO(001)을 사용하였으며, 기판표면의 오염물질을 제거하기 위해 아세톤, 메탄올, 탈 이온수로 세정 후 질소 가스를 사용하여 건조시켰다.

초기 진공도는 5×10^{-7} Torr 이하로 유지하였고, 고순도의 Fe, Au, Pd 타겟을 장착한 DC 마그네트론 스퍼터링 장치를 이용하여 시료를 제작하였다. 물질에 따라 각기 다른 Ar 분압하에서 증착하였는데, Fe, Pd는 각각 15 mTorr, Au는 5 mTorr에서 증착하였다. 실온에서 높은 결정성을 보이는 MgO (001) 기판을 사용하였고, 실온에서 Fe층을 1nm 두께로 증착한 후, Au층 4nm 증착한 다음 정해진 조건의 온도로 승온시킨 후에 온도를 유지하면서 Fe와 Pd를 단원자층으로 9회 교번 증착하여 총 두께 3nm로 증착하였다. 제작된 FePd/Au/Fe/MgO의 적층 순서를 도식적으로 나타내면 Fig. 2와 같다.

제작한 시료의 표면을 형태학적으로 측정하기 위하여 원자력현미경(Atomic force microscopy, AFM) JEOL SPM 4200 모델을 이용하였으며, 제작된 FePd 박막은 결정 배향성을 알아보기 위해 X선 회절분광법(X-ray Diffraction, XRD)을 이용하여 $2\theta = 20 \sim 60^\circ$ 까지 조사하여 회절 강도를 분석하였다. XRD는 RIGAKU RINT 2000 모델을 사용하여 측정하였으며, X선은 CuK α 를 사용하였고, 사용전력은 50 kV, 300 mA로 하였다. X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)은 PHI-QUANTUM-2000 모델을 사용하여 측정하였으며, X선은 Al-K α 선(1486.6 eV)을 사용하였고, 빔의 크기는 100 μm 이었다. 1 keV의 Ar⁺이온 빔을 이용하여 박막 표면부터 기판까지 박막두께에 따른 증착 물질의 화학적 결합상태를 측정하였다. Ar⁺이온 스퍼터링은 박막 표면에 주사 각도는 45°인 상태로 진행되었다.

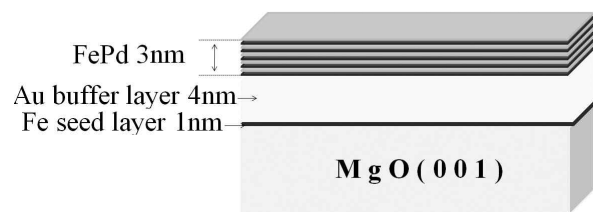


Figure 2. Schematic diagram of FePd/Au/Fe/MgO(001) samples.

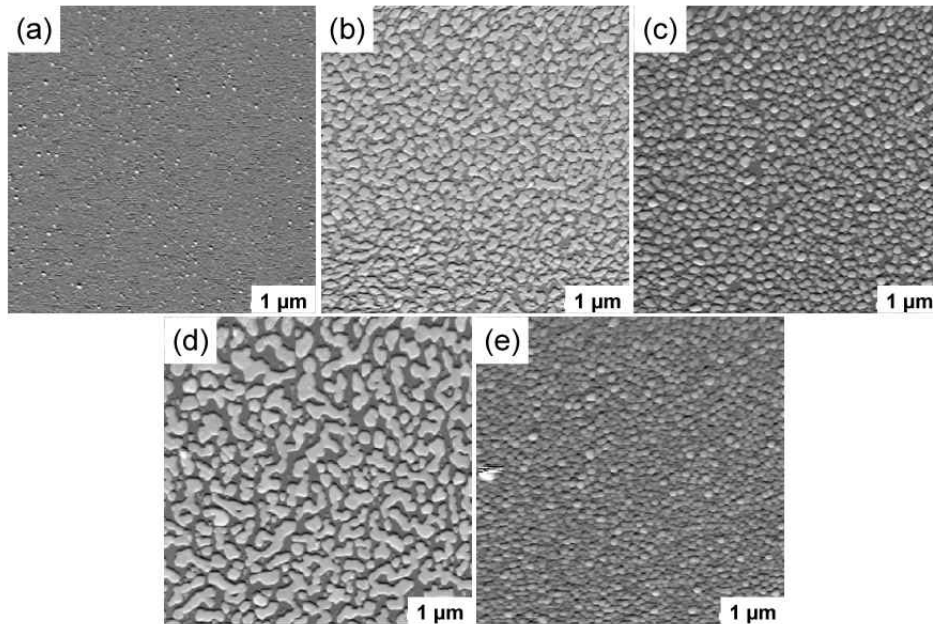


Figure 3. AFM images of Au4nm/Fe1nm/MgO(001) with different temperatures (a) room temperature (b) 300°C (c) 350°C (d) 400°C (e) 450°C.

III. 결과 및 고찰

Fig. 3은 실온과 300, 350, 400, 450°C로 열처리를 한 Au 4 nm/Fe 1 nm/MgO 표면형상의 AFM 측정 사진이다. 열처리를 거치지 않은 이중층은 비교적 평탄하고 연속적인 표면을 갖는 반면, Fig. 3(a), 열처리를 거친 Fe/Au 이중층들이 모든 실험 온도 조건에서 응집현상이 일어난 것을 보여주고 있다. 열처리를 통해 응집현상이 일어나 나노 점이 형성 되는 이유는 다음과 같이 설명할 수 있다. 얇은 박막 일수록 표면에너지 증가에 의한 전 시스템의 불안정화가 심해지며, 이에 따른 에너지를 낮추기 위하여 표면적을 감소시키는 방향으로 원자의 확산이 진행되어 결국 박막의 응집이 일어난다. Fe층과 Au층의 각각의 표면 자유 에너지, 두 층 사이의 계면 에너지 관계와 후열처리를 통한 열적 응력의 발생으로 인하여 void들이 생성되고 더 많은 열적 에너지가 가해지면, 표면적을 줄여 전 시스템의 에너지를 낮추기 위하여 void들이 성장하여 응집현상이 일어난다. 위 시료에서는 Fe층은 Volmer-Weber (V-W) 모델로 성장하여 MgO 위에 섬 형태로 성장하고 그 위에 Au는 Frank-van der Merwe (F-M) 모델로 성장하여 MgO 기판과 섬 형태의 Fe층 위를 연속적이고 평탄한 형태로 덮는다. 이 때, 섬 형태의 Fe층으로 인해 Au와 Fe 사이의 결정 경계 흡이 많아짐에 따라 삼중점이 많아져 일정 수준 이상

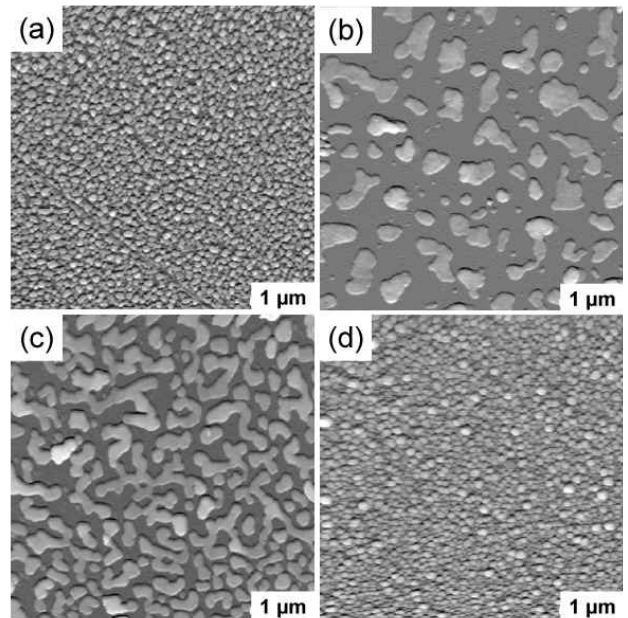


Figure 4. AFM images of FePd3nm/Au4nm/Fe1nm/MgO(001). (a) 300°C (b) 350°C (c) 400°C (d) 450°C.

의 열을 가할 경우 더 쉽게 응집이 일어나는 것으로 생각된다. 현재 이러한 응집현상의 메커니즘에 관해서 심층적인 연구를 진행하고 있으며, 추후에 충분히 고찰하여 연구결과를 보고할 예정이다.

형성된 하지층 위에 새로운 층을 증착할 경우 표면형상의 변화를 알아보기 위하여 공정 온도를 위와 같은 300~

450°C로 하여 FePd 다층막을 증착한 시료를 제작한 후 AFM을 통하여 박막 표면의 형태학적 변화를 관찰하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4(a)인 300°C에서 열처리를 거친 시료에서는 응집현상의 진행으로 인해 박막의 분리가 진행되어 높은 밀도의 나노 점 군집을 형성하였다. 하지만, 나노 점과 나노 점 사이를 관찰해 보면 서로 연결된 부분이 많고 그 크기 또한 큰 편차를 보인다. 이는 300°C의 열처리를 거친 Au원자들이 표면확산을 위한 활성화 에너지를 충분히 넘어서지 못했다는 것을 보여준다.

반면, 열처리 온도가 350°C일 경우 박막의 응집이 활발히 진행되어 서로 연결되어 있던 부분들이 분리되고 나노 점의 밀도가 감소하였으며, 나노 점간의 이격거리, 지름의 편차가 감소하면서 의사-규칙화(quasi-ordered)된 구조를 이루는 현상을 보였다. 그러나 400°C 열처리에 의한 표면 형상은 분리되어 있던 나노 점들이 다시 연결되며 완벽히 분리된 나노 점의 밀도가 감소하는 경향을 보였으며, 450°C에서 제작된 시료의 표면형상은 작은 지름을 갖는 나노 점들이 서로 밀착되어 연속적인 막을 형성되는 양상을 보였다. 이러한 현상은 이중층 박막은 일정한 온도범위에서 응집현상에 의하여 자기구조화된 나노 점이 형성되지만, 그 이상의 열에너지가 인가되면 박막을 구성하고 있는 구성 물질들의 서로 다른 열팽창계수(thermal expansion coefficient)의 차이로 인해 발생된 열적 응력이 방출되게 되고, 이로 인하여 형성되는 나노 점들이 크기는 작고 그 모양은 일정한 반구 형태를 가지며 서로간의 이격거리가

아주 작은 새로운 평형 상태에 도달하는 것으로 고찰된다.

자기기록 매체로서 가능성이 있는 FePd 다층막을 선택하여, 응집현상에 의해 형성된 Fe/Au 이중층위에 FePd 다층막을 증착한 후, 결정구조 관찰하기 위하여 측정된 XRD 결과를 Fig. 5에 나타내었다. XRD 측정결과, 300°C 열처리를 거친 시료에서는 FePd(002), (200), (111), 그리고 (110) 과 같이 다양한 회절 피크를 볼 수 있었다. 하지만, 350°C 이상의 온도에서 열처리를 거친 시료들에서는 FePd(001) 회절 피크가 선명히 관측 되었다. FePd(001)는 면심입방 구조에서는 나타나지 않는 회절 피크이다. 따라서, FePd(001) 피크는 이 시료들이 화학적 규칙화하였음을 나타낸다고 할 수 있다. 400°C에서 열처리한 시료의 경우, FePd(001), 그리고 (002) 피크 모두 치우침이 없었지만, 나머지 조건의 시료들은 모두 본래의 회절 각도보다 왼쪽으로 치우친 양상을 보였다. 앞서 언급한 바와 같이, L1₀구조는 a축이 c축보다 긴, 왜곡된 정방정계 (tetragonal) 구조이다. Bragg 법칙과 회절 벡터의 방향이 시료면의 수직인 것을 통해 고찰해 보면, 왼쪽으로 치우친 회절 피크는 c축의 길이가 L1₀구조 본래의 길이보다 길게 구조화하였다는 것을 나타낸다. 또한, FePd(001)의 회절 강도가 열처리 온도에 비례해 증가하는 것은 L1₀구조가 되기 위해서는 충분한 열에너지가 필요한 것과 관련이 있다고 고찰된다. 300°C까지는 원자가 a축으로 배열되기에는 온도가 충분하지 않고, 350°C 이상부터 a축으로 원자가 배열된다는 것을 알 수 있었다. 위와 같은 결과를 통하여, 350°C 이상에서 열처리한 시료들이 L1₀형

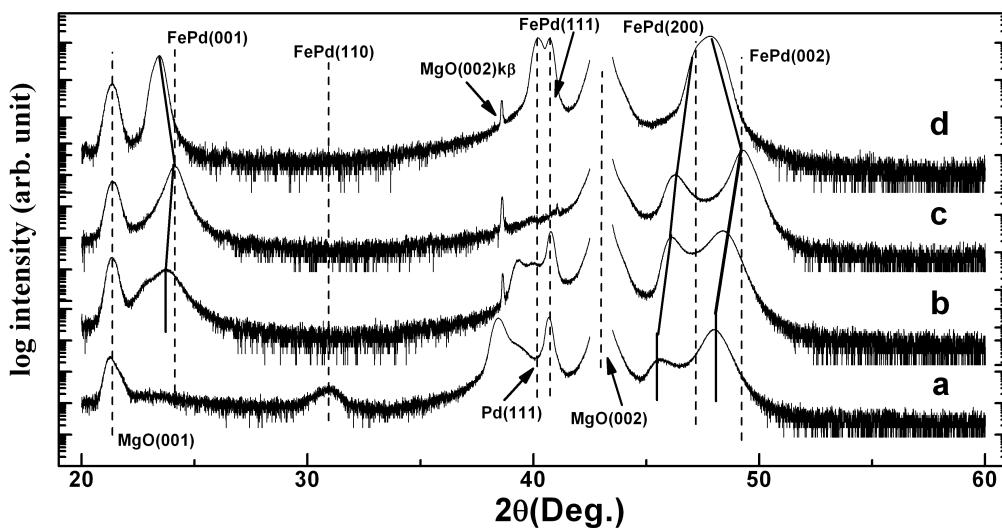


Figure 5. XRD data of FePd3nm/Au4nm/Fe1nm/MgO(001) with different temperatures (a) 300°C (b) 350°C (c) 400°C (d) 450°C.

구조가 형성되었음을 알 수 있었다. 특히 그 중에서도 350°C 시료의 경우 AFM 측정 결과에서 나노 점의 형태를 형성하고 있으므로 350°C 시료는 L1₀ 초격자 구조로 형성된 나노 점이라는 것을 확인할 수 있었다.

350°C 시료의 나노 점을 형성한 물질이 FePd인지 확인하기 위하여 XPS를 이용하여 박막의 표면부터 기판까지 Ar⁺이온 스퍼터링에 의한 depth profile 분석을 실시하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. XPS 측정결과, Fe2p와 Pd3d가 유사한 강도를 가지며 순차적으로 측정되었다. 이는 단원자 교번증착을 통해 Fe와 Pd가 의도한 대로 증착되었음을 나타낸다. Au4f의 경우 측정시간 30분 이상이 되면 Fe2p, Pd3d의 강도는 줄어들고 Au4f, MgKLL 그리고 다시금 Fe2p의 강도 증가가 나타났다. 이는 증착한 순서인 FePd/Au/Fe순으로 박막이 형성되었음을 확인할 수 있었으며, 이 측정 결과를 통하여 박막에 나노 점을 이루는 물질은 FePd임을 알 수 있었다. Fe2p의 경우, MgKLL 피크가 감지되기 바로 전(스퍼터링 시간=30분)까지는 결합 에너지의 변화를 발견할 수 없었으나, 스퍼터링 시간 31분 쯤에서는 708 eV의 피크가 711.5 eV로의 이동을 보여, Fe₂O₃와 유사한 스펙트럼이 나타났다. 이는 제일 처음 증착된 Fe 원자가 MgO 기판 표면의 산소 원자와 결합한 결과일 것으로 추측되었다. 한편, Pd3d 피크의 경우 모든 스퍼터링 시

간에서 결합 에너지의 변화가 관측되지 않았다. 또한, preferential sputtering 효과로 인한 조성비의 변화여부를 판별하기 위해 모든 스퍼터링 시간에 걸쳐 Pd3d/Fe2p의 비율을 관측하였다. 그 결과 선형적인 증가 또는 감소가 아닌, depth profile의 Fe, Pd의 교차 주기, 즉 증착 순서와 일치하는 결과를 얻었다. 이 결과를 통해 L1₀상을 갖는 FePd층은 다층막을 형성하고 있으며, 또한 합금을 형성하지 않고 각각 단원자층의 적층으로 L1₀상을 갖는 FePd 다층막이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

본 연구에서는 공정온도의 변화를 통해 응집현상의 양상을 조절하여 자기 구조화된 나노구조 박막의 형성에 관하여 연구하였다. FePd/Au/Fe/MgO(001)의 AFM 측정결과를 통하여 박막 표면의 형태를 조사하여 자기 구조화에 의하여 분리된 나노 점이 형성되는 적정 온도가 350°C임을 확인하였다. 또한 형성된 이중층의 나노 점 위에 복잡한 결정구조의 FePd를 증착하여도 나노 점의 형태를 유지한다는 것을 확인하였다. 또한 XRD 분석을 통하여 나노 점 위에 증착한 FePd의 결정구조가 규칙화된 L1₀ 구조이며,

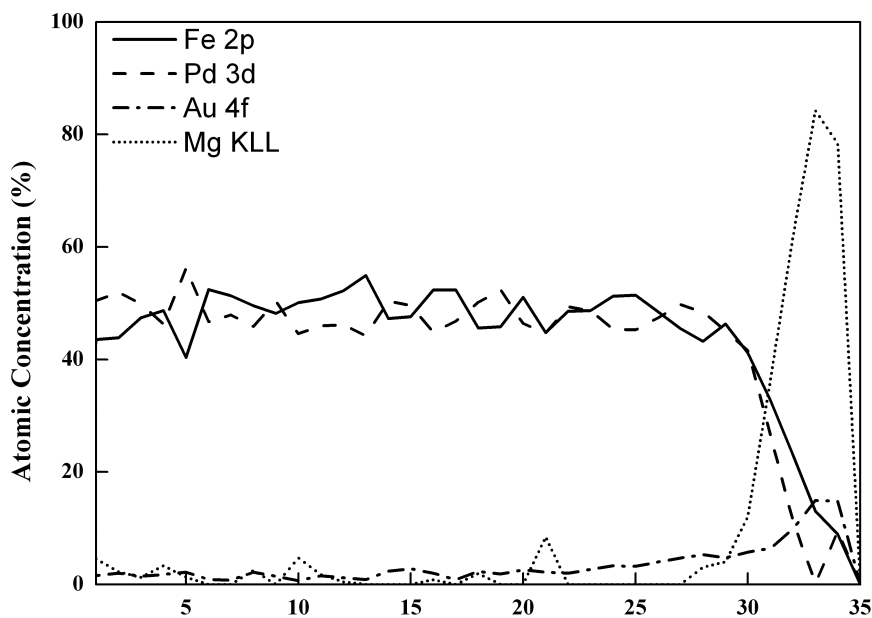


Figure 6. Concentration–depth profile of XPS shows a relative concentration of each constituent, i.e. Fe, Pd, Au, and Mg, in the nano-dot shaped FePd multilayered thin film, from film surface to MgO(001) substrate. The sputter interval used was 1 min.

XPS 분석을 통하여 나노 점을 형성한 물질은 Fe와 Pd임을 확인하였고, 또한 나노 점에 증착된 물질의 적층 순서가 스퍼터를 통해 증착한 순서와 일치한다는 것을 확인하였다.

본 연구는 이중층의 응집효과를 이용하여 나노 점을 형성하기 위한 적정 온도의 범위와 형성된 나노 점 위에 새로운 층을 증착하여도 나노 점이 형성되는 것을 확인하여, 자기구조화된 패턴 박막의 제작 가능성을 제시하였다. 이는 단순공정에 의한 자기조립화된 나노구조의 형성이라는 새로운 공정과정에 관한 기본적인 연구가 될 것이며, 현재 시행되어지고 있는 나노구조 제작공정에 변화를 가져올 수 있는 중요한 선행연구라고 할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 2009년도 광주대학교 연구년 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] G. Schmid, Chem. Rev. **92**, 1709 (1992).
- [2] W. Zhang, J. Nanopart. Res. **5**, 323 (2003).
- [3] W. Fritzsche and T. A. Taton, Nanotechnology **14**, R63 (2003).
- [4] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser, Science **287**, 1989 (2000).
- [5] H. -M. So, J. Kim, W.S. Yun, J. W. Park, J. -J. Kim, D. -J. Won, Y. Kang, and C. Lee, Phys E. **18**, 243 (2003).
- [6] Z. Wang and G. Chumanov, Adv. Mater. **15**, 1285 (2003).
- [7] E. M. Hicks, S. Zou, G. C. Schatz, K. G. Spears, R. P. Van Duyne, L. Gunnarsson, T. Rindzevicius, B. Kasemo, and M. Käll, Nano Lett. **5**, 1065 (2005).
- [8] J. Lian, L. Wang, X. Sun, Q. Yu, and R. C. Ewing, Nano Lett. **6**, 1047 (2006).
- [9] S. Facsko, T. Dekorsy, C. Koerdt, C. Trappe, H. Kurz, A. Vogt, and H. L. Hartnagel, Science **285**, 1551 (1999).
- [10] C. Favazza, R. Kalyanaraman, and R. Sureshkumar, Nanotechnology **17**, 4229 (2006).
- [11] L. Huang, S. J. Chey, and J. H. Weaver, Phys. Rev. Lett. **80**, 4095 (1998).
- [12] G. D. Waddill, I. M. Vitomirov, C. M. Aldao, and J. H. Weaver, Phys. Rev. Lett. **62**, 1568 (1989).
- [13] J. H. Weaver and G. D. Waddill, Science **251**, 1444 (1991).
- [14] K. Jordan and I. V. Shvets, Appl. Phys. Lett. **88**, 193111 (2006).
- [15] P.R. Gadkai, A. P. Warren, R. M. Todi, R. V. Petrova, and K. R. Coffey, J. Vac. Sci. Technol. **A23**, 1152 (2005)
- [16] E. Shaffir, I. Riess, W. D. Kaplan, Acta Mater. **57**, 248 (2009)
- [17] J. -U. Thiele, L. Folks, M. F. Toney, and D. K. Weller, J. Appl. Phys. **84**, 5686 (1998).

Study on Formation of FePd Nano-dot Using Agglomeration of Fe/Au Bilayer

J. K. Koo^a, J. M. Kim^a, D. H. Ryu^a, B. J. Choi^a, D. W. Kim^a, D. H. Lee^a,
U. I. Kim^a, S. Mitani^b, M. Kamiko^c, and J. G. Ha^{a*}

^a*Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 139-701*

^b*Magnetic Materials Center, National Institute for Materials Science, Tsukuba, Japan 305-0047*

^c*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, Tokyo, Japan 15-8505*

(Received October 21, 2010, Revised November 13, 2010, Accepted December 8, 2010)

L1₀ phase FePd nano-dot structures were successfully fabricated on self-organized Fe/Au bilayers. With atomic force microscopy, it is determined that surface morphologies of initially flat Fe/Au bilayer films were agglomerated and transformed their shape into nano-dots structures with increasing annealing temperature. With this bilayer as a template, FePd multilayers were deposited at various temperatures, i.e. 300°C, 350°C, 400°C, and 450°C. Surface morphologies of FePd superlattice had a near resemblance to self-organized bilayer. According to X-ray diffraction results, it is confirmed that L1₀ superlattice structures of FePd were obtained from samples which were annealed above 350°C. Results of X-ray photoelectron spectroscopy depth-profile analysis showed that chemical composition is identical to deposition sequence. As a result, without additional etching processes, fabrication of chemically ordered FePd superlattice nano-dots was achieved.

Keywords : Self-organization, Agglomeration, FePd superlattice, Nano-dot

* [E-mail] jgha@kw.ac.kr