

## Co-Zr 다층 박막의 저온 비정질화에 관한 연구

안지수

삼성 항공 산업 주식회사

440-600 수원 우체국 사서함 111, 440-600

이병일 · 주승기

서울 대학교 재료공학부

서울 특별시 관악구 신림동 산 56-1, 151-742

(1996년 3월 2일 받음, 1996년 7월 17일 최종수정본 받음)

3-gun 마그네트론 스퍼터 장치로 Co-Zr 다층 박막을 제작하여 저온 비정질화를 시도하였다. 박막 x-ray와 단면 투과 전자현미경 분석에 의해 지르코늄 층이 코발트의 확산에 의해 비정질화 됨과 그의 위쪽 계면의 지르코늄 비정질화 속도가 아래쪽 계면의 그것보다 두 내지 세배 빠른 것을 발견하였다. 이 현상은 스퍼터링 중의 분자 석입으로 설명되었다.

### I. 서 론

확산 쌍에서의 결정화 또는 비정질화는 그 반응이 비정상적으로 낮은 온도에서 이루어진다는데 특징이 있으며 많은 관심이 집중되고 있다. 최근 Au-La[1], Ni-Hf[2], Ni-Zr[3], Ni-Ti[4], Cu-Y[5] 및 Co-Zr[6] 등의 확산 쌍에서 고상 반응에 의해 저온에서 비정질화 된다는 것이 밝혀져 있으며 그 기본 기구의 규명에 대한 많은 논문이 발표되고 있다. 또 Ag-Si[7] 및 Ag-Ge[8]의 경우는 저온에서 결정화가 가능하다는 보고가 있다. 특히 스탠포드 대학의 Sinclair 교수 팀에서는 확산 쌍의 결정화 거동을 in-situ로 TEM에 연결된 비디오투를 통해 촬영하여 열역학적 상태도와 반응 속도론적인 확산 거동을 연결시키는 데 성공한 바 있다.[7]

Co-Zr계에서는 이미 Co가 Zr내로 확산하여 비정질화를 이룬다는 것을 밝힌 보고가 있다.[6] Co가 Zr내로 비정상적으로 빨리 확산됨으로써 저온에서 비정질화가 이루어진다고 하였으며 결정화 온도보다 낮은 온도에서 확산이 가능하다는 점이 관심을 끌고 있다. 특히 Zr-Ni계에서는 Barbour[9] 및 Vredenderg 등[8]에 의하면 Zr이 단결정 상태로 있을 때는 비정질상의 형성이 불가능하다는 것을 밝혀 냈다.

본 연구에서는 Co-Zr을 원소 단위의 두께로 스퍼터링에 의해 다층박막을 형성하였으며 250 °C와 같이 극히 낮은 온도에서 비정질화 시켰다. 비정질화 거동을 박막 X-ray 및 단면 TEM을 통해 관찰하였으며 비정질화를 촉진시키는 새로운 요소를 발견하였다.

### II. 실험 방법

독립된 sputtering gun이 3개 있는 시스템을 이용하여 Zr층의 두께 350 Å, Co는 200 Å으로 8개 층을 교대로 쌓아 다층 박막을 만들었다. 스퍼터링시 아르곤의 압력은 5 mTorr로 유지하였으며 기판은 실리콘 (100) 웨이퍼를 사용하였다. 진공 상태에서 비정질화를 위한 열처리를 하였는데 진공도는 약  $10^{-6}$  Torr, 시간은 5 ~ 75시간으로 변화를 주었다.

각 시편은 박막 x-ray 회절 분석후 단면 관찰을 위한 시편으로 제작되어 TEM으로 결정 구조를 분석하였다.

### III. 결과 및 고찰

Fig. 1에 Co, Zr 및 Co-Zr 다층박막의 박막 X선 회절 결과를 나타내었다. Co는 증착된 막이 비정질로 밝혀졌으나 Zr의 경우 (002) 방향으로 우선 방위를 나타내었다. Co와 Zr을 교대로 적층한 다층박막의 경우 Co가 결정화되어 (111) 우선 방위를 나타내었으며 Zr의 경우는 (002) peak가 보다 강해지며 (100) peak가 큰 폭으로 성장하였다. FCC 구조인 Co가 hcp 구조의 최조밀 면인 (0001) 면의 영향으로 (111) 우선 방위가 발달하는 것은 매우 흥미 있는 사실이다.

Co/Zr 다층박막을 250 °C에서 열처리한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 5시간 열처리에 의해 Co (111) peak가 성장하였으나 이후 열처리 시간을 증가시키에 따라 그 강도가 현저히 약화되어 50시간 이후에는 다층박막이 비정질

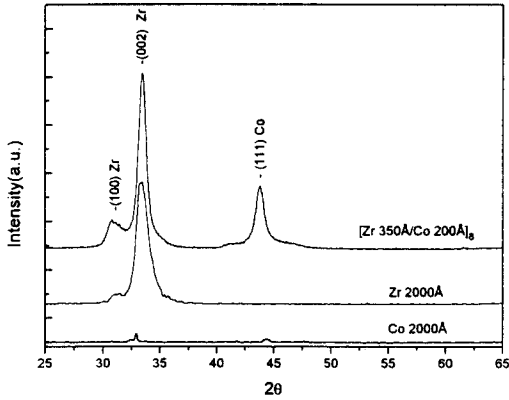


Fig. 1. X-ray diffraction pattern of the sputtered Co, Zr and Co/Zr multilayer thin film on a (100) Si wafer.

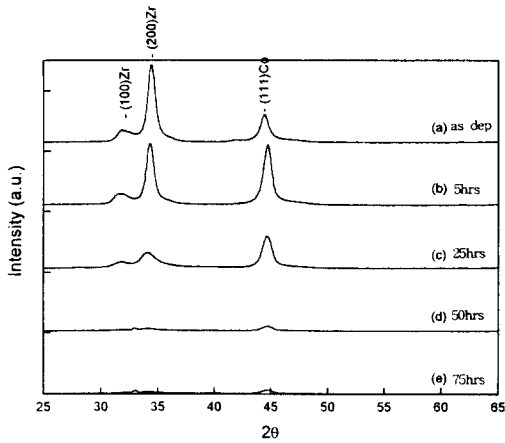


Fig. 2. Amorphization of  $[Zr(350 \text{ \AA})/Co(200 \text{ \AA})]_8$  Si(100) at 250 °C in vacuum. The annealing time is indicated in the figure.

화 됨을 알 수 있다. 이 결과로부터 Co 피크의 감소는 Zr 층 내부로 소모되기 때문임을 알 수 있으며 Zr내에 확산된 Co에 의해 Zr의 결정성이 비정질화 됨을 알 수 있다. 250 °C는 일반적인 확산이 일어나기에는 매우 낮은 온도이다. 본 실험에서와 같이 극초 박막을 형성하였을 때만 일어나는 현상으로 결정립계를 통한 확산이 일어나는 일반적인 Co-Zr 확산 쌍에서는 비정질화 온도가 적어도 300 °C 이상이다.[10] 따라서 극초 박막의 확산 쌍에서는 기존의 결정립계를 통한 확산 이외에 계면 에너지 등 다

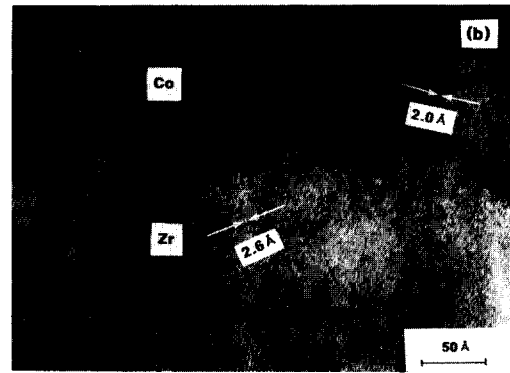
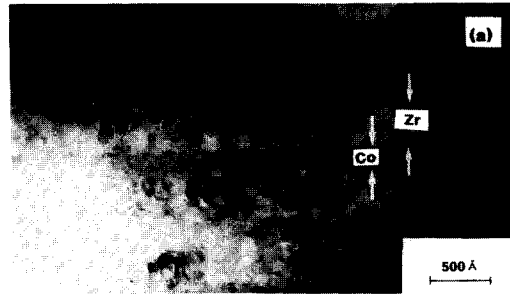


Fig. 3. Cross-sectional TEM of fresh film.

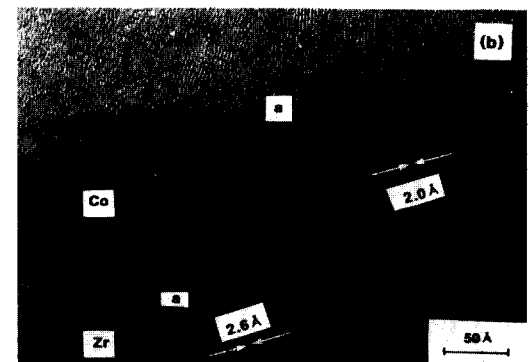
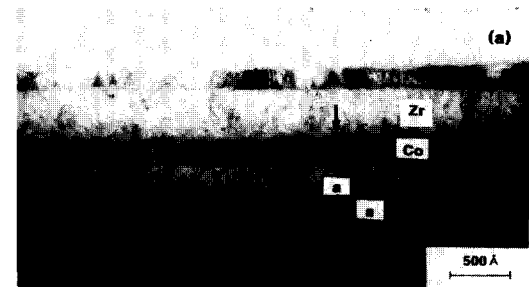


Fig. 4. Cross-sectional TEM of annealed film at 250 °C for 5hours.

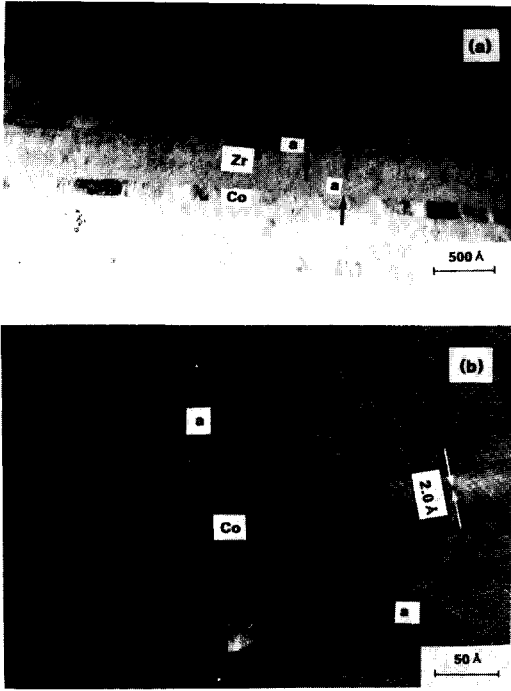


Fig. 5. Cross-sectional TEM of annealed film at 250 °C for 25hours.

른 활성화 에너지의 도움으로 비정질화를 위한 Co의 Zr 내부 확산이 이루어 질 것으로 예상된다.

Fig. 3은 열처리 전 Co/Zr 다층막의 단면 TEM 사진이다. Co와 Zr의 다층구조가 잘 형성되었음을 보여주고 있으며 고분해능 사진 (high resolution image) (b)로부터 Co의 (111) 격자 상수인 2.0 Å과 Zr의 (002) 격자 상수인 2.6 Å을 확인할 수 있다. 두층 모두 결정화된 상태가 앞서의 x선 분석 결과와 일치하였다. 이를 5시간 열처리한 후 사진을 Fig. 4에 나타내었는데 Zr과 Co 계면에서 비정질상이 생성됨을 명백히 알 수 있다. x선 회절 결과에 의하면 5시간 열처리후 Co가 보다 결정화된 것으로 나타났는데 고분해능 사진(b)을 보면 Co층 전체에 걸쳐 (111) 결정면이 잘 발달된 것을 알 수 있다. Fig. 5에 25시간 열처리 후 시편의 단면 TEM 사진을 나타내었다. 아직 결정질의 Co층이 남아 있으나 그 두께가 현저히 감소하였다. Zr층 윗면의 비정질 상도 꽤 많이 성장함을 알 수 있는데 고분해능 사진(b)로부터 부분적으로 비정질상이 Co층을 관통하여 형성됨을 알 수 있다.

열처리 시간에 따라 비정질상의 생성 두께를 단면 TEM으로부터 측정하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다.

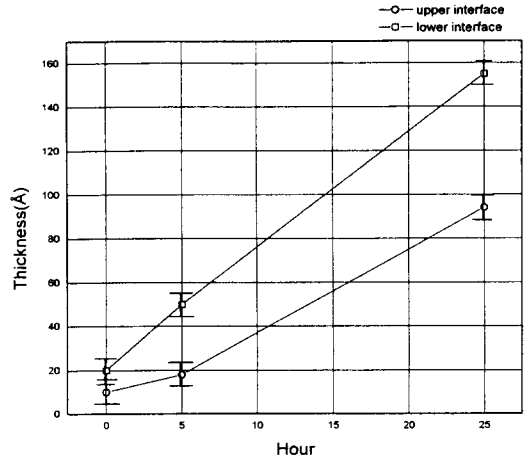


Fig. 6. Comparison of the thickness of amorphous layers grown at upper and lower interface of Zr.

Zr층의 윗면보다 아래 면에서 훨씬 빨리 성장함을 알 수 있으며 열처리 시간이 오래 될수록 그 격차가 벌어졌다. 이는 Co층 위에 쌓이는 Zr 원자의 상태와 Zr 층위에 쌓이는 Co원자의 상태가 다른 것을 의미한다. 70 W, 5 mTorr의 스퍼터링 조건에서는 Co와 Zr의 증착속도가 1.3 Å/sec로 거의 비슷하였지만 Zr이 Co보다 무거운 원소이므로 충돌 에너지가 더 클 것으로 예상되며 따라서 Co층 위의 Zr 원자가 충돌해서 생기는 계면(Zr층의 아래 계면)의 경우가 Zr층 위에 Co 원자가 충돌해서 생기는 계면(Zr층의 위 계면) 보다 두원소의 섞임이 더 할 것으로 생각된다. 250 °C는 계면 확산이 가능한 온도보다도 훨씬 낮은 온도이므로 비정질화를 위한 Co의 Zr 내부로의 확산은 이러한 계면 상태에 민감하게 변할 것이며 따라서 두 원소가 보다 많이 섞여 있는 Zr층의 아래 계면의 경우가 위 계면 보다 비정질화 속도가 빠른 원인으로 생각할 수 있다.

#### IV. 결 론

Co층은 Si (100) 기판 상에서 비정질로 증착되고 Zr층은 (100) 우선 방위를 갖지만 Co/Zr 다층막을 형성하는 경우 Co층이 (111) 우선 방위를 갖도록 결정화된다는 사실을 알았다. 250 °C에서 비정질화 할 때 Co층이 Zr층 내부로 확산에 의해 비정질화 되며 Zr층의 위 계면 보다 아래 계면에서 Co 확산 속도가 빠른 것으로 밝혀졌다. 250 °C가 계면 확산 온도보다 낮은 온도라는 것과 스퍼터링

시 Co와 Zr의 충돌에너지가 다른 것으로부터 비정질화의 속도가 계면 상태에 크게 의존할 것으로 추측되었으며 따라서 계면 상태의 조작에 의해 보다 낮은 온도에서 또는 보다 빠른 속도의 비정질화가 가능할 것으로 예상되었다.

### 후 기

본 연구는 1994년도 한국표준과학연구원에서 시행한 연합협동연구사업의 연구비 지원에 의한 결과입니다.

### 참 고 문 헌

[1] R. B. Schwarz and W. L. Jonson, Phys. Rev. Lett., **51**, 415(1983).  
 [2] M. Van Rossum, M. -A Nicolet, and W. L. Johnson, Phys. Rev. B., **29**, 5498(1984).  
 [3] B. M. Clemens, W. L. Johnson and R. B. Schwarz, J. Non-Cryst. Solids. **61/62**, 817

(1984).  
 [4] J. F. Jongste, M. A. Hollanders, B. J. Thijsse and E. J. Mittemeijer, Mater. Sci. Eng., **97** 101(1988).  
 [5] R. W. Johnson, C. C. Ahn, and E. R. Ratner, Appl. Phys. Lett., **54**, 795(1989).  
 [6] H. Schoder, K. Samwer and U. Koster, Phys. Rev. Lett., **54**, 197(1985).  
 [7] R. Sinclair, T. J. Konno, Ultramicroscopy 56, 225(1994).  
 [8] A. M. Vredenberg, J. F. M. Westen Dorp, F. W. Saris, N. M. Van der Pers and T. H. de Kaijser, J. Mater. Res., **1**, 774(1986).  
 [9] J. C. Barbour, F. W. Saris, M. Nastasi, and J. W. Meyer, Phys. Rev. B., **32**, 1363(1985).  
 [10] H. Schroder and K. Samwer, J. Mat. Res., **3**, 461(1988).

## A Study on the Amorphization Reaction of the Co-Zr Multilayered Thin Film

Ji-Soo Ahn

*Samsung Aerospace Industries, LTD.*  
P. O. Box 111, Suwon Korea 440-600

Byung-Il Lee and Seung-Ki Joo

*Division of Materials Science and Engineering, Seoul National University*  
San 56-1, Shinrim-Dong, Kwanak-Gu, Seoul 151-742, Korea

(Received 2 March 1996, in final form 17 July 1996)

Co-Zr multilayered thin films were prepared by three-gun magnetron sputtering system and low temperature amorphization was attempted.

According to thin film X-ray and cross-sectional TEM analysis, it has been found that zirconium layer is amorphized by diffusion of cobalt and the amorphization rate at the upper interface is two or three times faster than that at the lower interface of the zirconium layers. This new phenomenon is explained in terms of atomic mixing during sputtering.