

## Co/Ti 다층 박막 구조 시스템에서의 계면 반응에 관한 연구

이 상 훈, 박 세 준, 고 대 홍  
연세대학교 세라믹공학과

### Interfacial Reactions of Co/Ti Multilayer System

Sang-Hoon Lee, Se-Jun Park and Dae-Hong Ko\*  
Department of Ceramic Engineering, Yonsei University  
(Received April 30, 1999)

#### ABSTRACT

We have investigated the interfacial reactions in Co/Ti multilayer thin films prepared by DC Magnetron sputtering system. We observed that the amorphous Co-Ti phase formed by SSAR(Solid State Amorphization Reaction) upon annealing at 200°C. Upon annealing treatments at 300°C and 400°C, a crystalline phase of CoTi formed at the Co/Ti interface. The sheet resistance of Co/Ti multilayer thin film increased by the formation of the amorphous phase at the Co/Ti interface, which decreased by the formation of new crystalline compound CoTi.

**Key words :** Multilayer, SSAR, Interfacial reaction, Microstructure

#### 서 론

최근, 기존의 단일 박막이나 이중층 박막 구조의 재료가 보이는 물성과 응용 범위에서의 한계를 극복하기 위해, 다층 박막을 사용하여 재료의 새로운 특성을 개발하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다 (Clemens BM, 1990).

다층 박막 구조에서는, 다층 박막의 두께를 변화시켜 박막의 조성을 변화시키거나, 동일한 다층 박막의 조성에서 각 층들(sublayers)의 두께를 변화시킴으로

써, 그 구조를 변화시킬 수 있다. 이러한 구조의 변화로, 다층 박막 구조를 구성하는 각각의 층들이 가지는 단일 박막의 성질을 이용하여 박막의 새로운 특성을 얻어낼 수 있을 뿐만 아니라, 여러 가지 공정 조건을 제어하여 박막의 특성을 변화시킬 수도 있다. 이를 위해, 다층 박막의 복잡한 미세 구조뿐만 아니라 다층을 이루는 각각의 박막 층들, 박막 층들간의 계면 반응, 그리고 계면-이웃계면간의 상호작용의 정도까지 고려하여 반응 거동을 이해해야 한다.

다층 박막 구조의 재료를 어떤 특정 분야에 응용하기 위해서는, 요구되는 박막의 특성을 찾아내고, 이

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 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@bubble.yonsei.ac.kr

Copyright © 1999 Korean Society of Electron Microscopy

를 재현하는 일이 무엇보다도 중요하다. 이를 위해, 다층 박막 구조를 가진 재료의 공정 조건(process conditions), 또는 사용 조건에서의 다층 박막의 거동 및 특성 변화에 대한 고찰이 선행되어야만 한다. 특히, 이러한 공정 조건들 중에서, 온도에 따른 박막의 미세구조 및 특성 변화에 대한 연구가 필수적으로 요구된다. 박막 증착 과정을 포함하는 박막 형성 초기단계에서, 다층 박막 구조를 이루는 각 층의 두께가 변화에 따라, 전체 박막의 조성이 동일한 경우에도, 후속 공정에서 열처리 과정을 거치면서 박막간의 상호 확산 또는 각 박막간 계면 반응의 정도가 다르므로, 다층 박막의 최종 물성에 큰 영향을 미친다. 따라서, 다층 박막 구조로 이루어진 재료의 최종 물성을 제어하여 원하는 다층 박막의 특성을 얻기 위해서는, 초기 다층 박막 구조를 형성하는 각 층들의 구조 변화 및 열처리(상온 이상) 후속 공정에 따른 다층 박막의 물성 변화를 계면에서의 미세 구조의 변화와 연관지어서 연구하는 것이 필요하다(Benedictus et al., 1998; Hollanders et al., 1990; Mitsuzuka et al., 1990; Paesano et al., 1991; Wu et al., 1997; Yu et al., 1997).

이미 여러 시스템에서 보고되고 있는 바와 같이, 다층 박막에서의 초기 반응에 대한 연구는, 주로 금속-금속(Clemens et al., 1988; Hirvonen et al., 1986; McIntyre et al., 1997; Yan et al., 1994), 또는 금속-반도체(Carlsson et al., 1997; Shim et al., 1995) 다층 박막 시스템을 이용하여, 박막의 미세 구조 변화에 대한 재료 과학적 분야에서 활발하게 진행되어 왔다. 특히, 다층 박막의 증착 단계에서 이미 계면 반응이 이루어지기 시작하여 준 안정상인 비정질 상이 생성되고, 이러한 비정질 상이 저온에서 비정질 상태로 성장한다는, SSAR (Solid State Amorphization Reaction) 현상이 보고되어 있다(Benedictus et al., 1998; Clemens et al., 1990; Hollanders et al., 1990; Shim et al., 1995; Schröder et al., 1985; Yan et al., 1994). 현재까지 발표된 이러한 SSAR 현상은 많은 다층 박막 시스템에서 보고되어 있으며 특히, 자성 재료와 전자 재료 응용 분야에서는 다층 박막을 원자 크기의 atomic scale로 조절하여, 박막 형성 초기에 이미 일어나기 시작하는 미세 반응을 원자 크기 수준에서 관

찰함으로써(Ounadjela et al., 1989), 이후 후속 열처리 과정을 거친 다층 박막의 최종 특성과 관련을 맺으려는 시도가 이루어지고 있다. 이러한 다층 박막간의 상호 반응은 atomic scale에서 상당한 저온에서부터 시작되기 때문에, 통상적인 후속 공정 온도에서는 물론이고 박막 형성 과정에서부터 상호 작용이 시작된다. 그러므로, 다층 박막에서의 초기 반응이 후속 공정에서 반응 과정 및 반응 속도에 큰 영향력을 미치게 되므로, 다층 박막의 최종 특성을 결정하는데 매우 중요한 역할을 한다. 따라서, 초기 저온에서의 계면 반응에 대한 연구는 열처리 후속 공정에서 다층 박막에서의 계면 반응에 대한 연구와 함께 수행되어야 한다(Benedictus et al., 1998; Paesano et al., 1991; Yu et al., 1997).

본 연구에서는 다층 박막간의 계면 반응을 강자성 재료와 비자성 재료로 구성되는 Co/Ti 다층 박막 구조에서 그 반응 기구를 밝히고, 계면 반응의 결과로 형성된 반응 화합물의 전기적 특성의 변화를 미세 구조 변화와 연관지어 설명하고자 한다.

## 실험 방법

본 실험에서는 Co/Ti 다층 박막의 제조를 위하여 UHV DC-magnetron 스퍼터링 시스템을 사용하였다. 기판으로는 (100) 단결정 실리콘 기판을 사용하였으며, 증착 전 챔버는  $2.0 \times 10^{-8}$  Torr로 예비 압력을 유지하고, 스퍼터링을 위해 Ar 가스 압력을 MFC (Mass Flow Controller)에 의해  $3.0 \times 10^{-3}$  Torr로 일정하게 유지시켰다. DC magnetron 스퍼터링 시스템의 파워와 Ar 가스 압력의 조절로부터 얻어진 안정된 플라즈마에 의해, Co의 증착 속도를  $1.8 \text{ \AA}/\text{sec}$ , Ti의 증착 속도를  $0.5 \text{ \AA}/\text{sec}$  정도로 조절하였다. 박막의 증착 과정으로는 우선 (100) 실리콘 단결정 기판에 Co를 증착하고, 다음에 같은 두께의 Ti을 교대로 증착한 후, 다시 맨 상위층을 Co로 증착하는 교대 증착 방식을 사용하였다. Co와 Ti층의 두께는 각각 2/2, 5/5, 10/10 nm로 조절하여, 세 가지 조성의 다층 박막을 제조하였고, Ar 가스 분위기에서 tube furnace를 이용하여  $200^\circ\text{C}$ 와  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ 의 온도에서 후속 열처리 공정을 진행하였다.

DC-magnetron 스퍼터링 시스템에 의해 형성된 Co/Ti 다층 박막 구조의 결정 상태를 확인하고, 아닐링 온도와 시간을 변화시키면서 나타나는 다층 박막의 미세 구조 변화를 관찰하기 위하여 X-선 회절 분석기(X-ray diffractometer, XRD)와 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscopy, TEM)을 이용하였다. XRD의 전압과 전류는 각각 30 kV, 20 mA로 하고, 주사간격을 0.1°, 주사간격당 시간상수를 5초로 하였다. 투과 전자 현미경(TEM)은 가속 전압이 100 kV인 Hitachi H-600 electron microscope와 가속전압이 300kV인 philips 430 ST를 사용하였다. 투과 전자 현미경의 시편은 표준 시편 준비 방법을 사용하였다(Bravman and Sinclair, 1984).

Co/Ti 다층 박막 시편의 초기 증착 상태(As-deposited state)와 후속 아닐링 과정을 거친 후의 미세 구조 변화에 따른 면저항의 변화를 4점 탐침기를 이용하여 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. Co/Ti 다층 박막의 미세 구조와 상 분석

Fig. 1은 각각 Co/Ti 두께가 2 nm/2 nm, 5 nm/5 nm, 10 nm/10 nm인 다층 박막의 as-deposited 상태의 단면 TEM 사진이다. Co 2 nm/Ti 2 nm 다층 박막의 As-deposited 상태의 단면 TEM 사진 Fig. 1(a)에서는 계면에 lattice fringe가 없는 비정질 층이 관찰된다. 이는 증착 초기에, 다층 박막을 구성하는 결정질 Co와 Ti이 계면에서 상호 작용을 통해 모두 비정질화가 되었음을 의미한다. 반면에, Fig. 1(b)의 Co 5 nm/Ti 5 nm 다층 박막과 Fig. 1(c)의 Co 10 nm/Ti 10 nm 다층 박막의 경우에는, Co/Ti 계면에서 비정질 상과 lattice fringe가 관찰된다. 이는 Co/Ti 계면에서 비정질 상의 형성뿐만 아니라, 비정질화 반응으로 소모되지 않은 결정질 Co와 Ti이 존재하는 것을 의미한다.

Fig. 2는 Co/Ti 다층 박막을 각각 2 nm/2 nm, 5 nm/5 nm, 그리고, 10 nm/10 nm의 두께로 증착한 시편의 as-deposited 상태의 X-선 회절 피크를 비교한 그림이다. Fig. 2(a)에 나타난 Co 2 nm/Ti 2 nm 다층 박막의 경우에는 Co와 Ti의 결정 피크가 관측되지 않는 반면, Fig. 2(b)와 (c)에 나타난 Co 5 nm/Ti 5 nm 다층 박

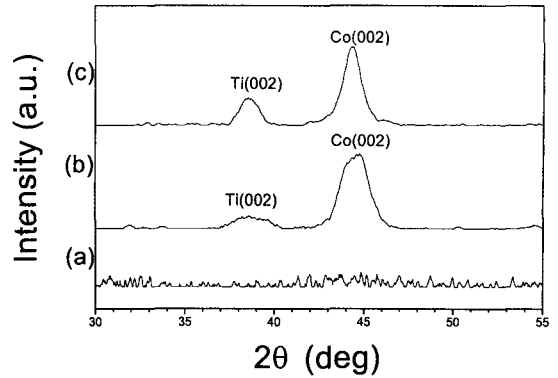


Fig. 2. The comparison of XRD peaks of the as-deposited (a) Co 2 nm/Ti 2 nm multilayer, (b) Co 5 nm/Ti 5 nm multilayer, and (c) Co 10 nm/Ti 10 nm multilayer

막과 Co 10 nm/Ti 10 nm 다층 박막의 경우에는 Co(002)와 Ti(002) 피크가 뚜렷히 나타나고 있다. Fig. 2에 나타난 as-deposited 상태의 Co/Ti 다층 박막의 XRD 피크에서 관측된 Co와 Ti의 피크가 (002) 방향을 갖는 것은, Fig. 1에 나타난 Co/Ti 다층 박막의 단면 TEM 사진에서 기판 표면과 수평을 이루는 Co와 Ti의 lattice fringe에 의해 확인될 수 있다. 또한, Fig. 2에서 관측된 Co(002)와 Ti(002) 피크가 Co 2 nm/Ti 2 nm 다층 박막에서 관측되지 않은 이유는, Fig. 1에서 전술한 바와 같이, Co 2 nm/Ti 2 nm 다층 박막의 경우가 다른 두 시편에서보다 계면 반응에 의한 비정질 층의 형성이 빠르게 이루어졌기 때문이다.

Fig. 3은, Co 10 nm/Ti 10 nm 다층 박막 구조에서 as-deposited 상태와 200°C에서 24시간동안 아닐링을 진행시킨 경우의 HRTEM 사진을 비교한 그림이다. Fig. 3(a)에 나타난 as-deposited 경우의 HRTEM 사진에서는, Co/Ti 계면에서 비정질화 반응에 의한 비정질 층과 lattice fringe를 관찰할 수 있다. 그리고, Fig. 3(b)에 나타난, 200°C에서 24시간 아닐링한 경우의 HRTEM 사진에서는, as-deposited 상태인 다층 박막의 경우에 비해 Co/Ti 계면에서 비정질 층의 두께가 증가하고 있으며, 새로운 화합물 결정질 CoTi(110)상이 계면 부근에 국소적으로 형성된 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4는, As-deposited 상태와 200°C에서 각각 6, 12, 24시간동안 아닐링을 한 경우의 Co 10 nm/Ti 10

nm 다층 박막의 XRD 피크를 비교한 그림이다. Fig. 4(a)에 나타난 as-deposited 상태의 XRD 피크에서, 뚜렷한 Co(002)와 Ti(002) 피크를 관찰할 수 있다. 한편, Fig. 4(d)에 나타난 200°C의 저온에서 24시간동안 아닐링을 진행한 Co 10 nm/Ti 10 nm 다층 박막의 XRD 피크를 Fig. 4(a)에 나타난 as-deposited 상태의 XRD 피크와 비교하면, Co(002)와 Ti(002)의 피크강도는 열처리에 의해 모두 감소하고 있으며, 특히 Ti(002) 피크강도의 감소율이 Co(002) 피크강도의 감소율보다 더 큰 것을 관찰할 수 있다. Co(002)와 Ti(002) 피크강도의 감소는, Fig. 3에서 전술한 대로, 200°C에서 24시간동안 아닐링을 진행하는 동안 Co와 Ti의 결정상이 Co/Ti 계면에서 비정질 층을 형성하는 비정질화 반응과 CoTi 결정화 반응의 계면 반응물로 소모되는 것을 의미한다. 따라서, 열처리에 따른 Co와 Ti 피크강도의 감소율을 비교할 때, Ti이 Co보다 계면 반응에 의한 소모 속도가 빠름을 알 수 있다. 즉, 200°C의 저온에서 열처리 한 Co/Ti 다층 박막의 계면 반응은, Ti이 Co/Ti 계면 반응의 주 확산자(dominant diffuser)로 작용하여 비정질 층을 성장시킨다고 할 수 있다.

Fig. 5는 Co 10 nm/Ti 10 nm 다층 박막을 300°C와 400°C의 고온으로 각각 1시간씩 아닐링한 경우의 HRTEM 사진을 나타낸 그림이다. 200°C의 저온에서 24시간동안 아닐링 한 경우에 비하여(Fig. 3(b) 참조) 300°C와 400°C의 고온에서 1시간동안 아닐링한 다

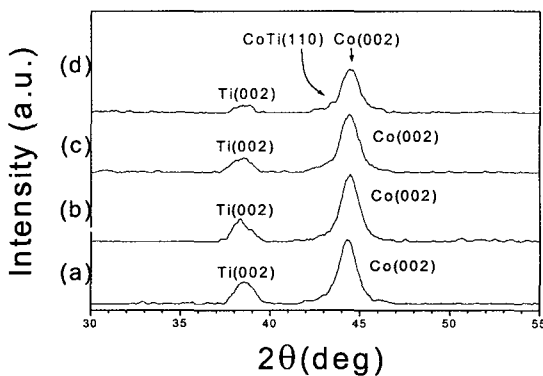


Fig. 4. The comparison of XRD peaks of the Co 10 nm/Ti 10 nm multilayer (a) as-deposited, (b) annealed at 200°C for 6 hours, (c) 12 hours, and (d) 24 hours

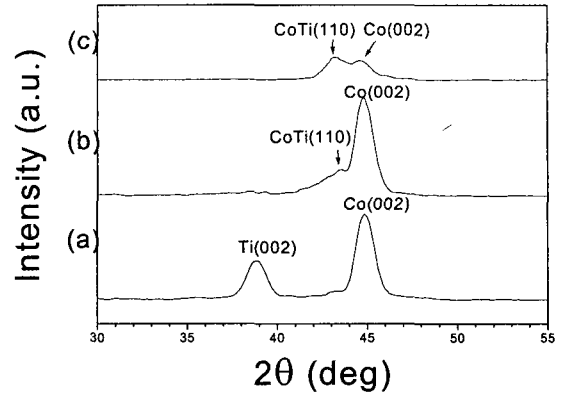


Fig. 6. The comparison of XRD peaks of the Co 10 nm/Ti 10 nm multilayer (a) as-deposited, (b) annealed at 300°C for 1 hour, and (c) annealed at 400°C for 1 hour

층 박막의 경우에 CoTi(110)상이 계면에 넓게 분포하고 있다. 또한 아닐링 온도가 고온일수록, 비정질상의 분포 면적은 감소하고 CoTi상의 lattice fringe는 증가하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 새로운 결정질 화합물 CoTi상의 형성 반응이 고온영역에서 활발하게 일어난다는 것을 의미한다. 즉, 고온의 열처리 온도 영역에서 열처리 온도가 증가함에 따라 비정질화 반응에 의해 형성된 비정질 층은 더 이상 성장하지 못하고 오히려 결정화 반응에 의한 새로운 결정상이 증가하기 때문이다. 이는 Co 10 nm/Ti 10 nm 다층 박막의 as-deposited 상태와 300°C, 400°C의 고온으로 열처리 한 경우의 XRD 피크를 비교한 Fig. 6에서, 400°C일 때에 형성된 CoTi(110) 결정상의 피크가 300°C일 때에 관측된 CoTi(110) 결정상의 피크보다 더 뚜렷히 관찰되는 결과로부터 확인할 수 있다.

## 2. Co/Ti 다층 박막의 전기적 특성 변화

결과 1.에서, Co/Ti 두께를 각각 2 nm/2 nm, 5 nm/5 nm, 10 nm/10 nm로 조절하여 제조한 Co/Ti 다층 박막은, 200°C, 300°C, 400°C의 온도에서 아닐링 과정을 거치는 동안, 비정질 상이 성장하고, CoTi의 결정상이 형성된다는 것을 확인하였다. 이러한, 계면 반응에 의해 박막의 전기적 특성이 변화하는 것을 4점 탐침기를 사용하여 관찰하였다.

Fig. 7은 3가지 조성의 Co/Ti 다층 박막을, 200°C의

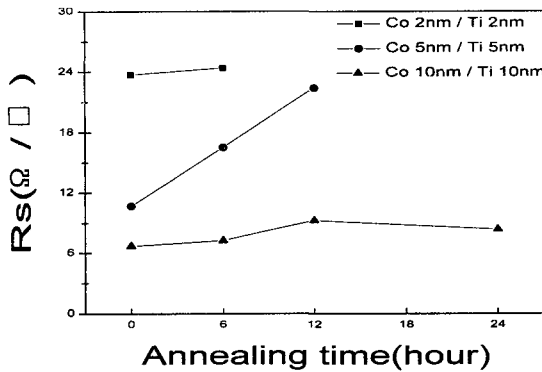


Fig. 7. The sheet Resistance ( $R_s$ ) of Co/Ti multilayer with the annealing time at 200°C.

온도에서 아닐링 시간을 증가시킬 때 면저항 값을 나타낸 그림이다. 그림에서 보는 바와 같이, as-deposited 다층 박막의 세 가지 조성 중에서 Co/Ti 두께가 2 nm/2 nm인 다층 박막의 면저항 값이 가장 높게 나타나 있다. 이는 Co 2 nm/Ti 2 nm 다층 박막의 증착 초기에 형성된 비정질 층 때문이다.

### 감사의 글

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

### 참고 문헌

- Benedictus R, Han K, Traeholt C, Böttger 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.
- Bravman JC, Sinclair RJ: *Electron Microsc Technique 1*: 53, 1984.
- 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, Sinclair R: Metastable Phase Formation in Thin Films and Multilayers. *Mat Res Soc Bulletin XV(2)*: 19-28, 1990.
- Clemens BM, Eesley GL, Paddock CA: Time-resolved thermal transport in compositionally modulated metal films. *Phys Rev B* 37(3): 1085-1096, 1988.
- Hollanders MA, Thijssse 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.
- Hirvonen JP, Nastas Mi, Mayer JW: Microstructure of ion-bombarded Fe-Ti and Fe-Ti-C multilayered films. *J Appl Phys* 60(3): 980-984, 1986.
- McIntyre PC, Wu DT, Nastasi M: Interdiffusion in epitaxial Co/Pt multilayers. *J Appl Phys* 81(2): 637-645, 1997.
- Mitsuzuka T, Kamijo A, Igrarash 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.
- Paesano A, Teixeira SR, Amaral L: Growth kinetics of solid-state-reacted Fe-Zr multilayer films. *J Appl Phys* 70(9): 4870-4876, 1991.
- Schröder H, samwer K, Köster U: Micromechanism for Metallic-Glass Formation by Solid-State Reactions. *Rhys Rev Lett* 54(3): 197-200, 1985.
- 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.
- 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 Sol (a)* 161(125): 125-131, 1997.
- 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, 1997.
- Yan ZH, Trudeau ML, Neste AV, Schulz R, Ryan DH, Tessier P, Bormann R, StromOlsen 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.
- Yu G, Lee ST, Lai JKL, Ngai L: Kinetics of transformation with nucleation and growth mechanism: Special consideration of crystallographic relationship and epitaxial growth. *J*

Appl Phys 81(1): 89-95, 1997.

### <국문초록>

Co/Ti 다층 박막 구조에서 증착 박막의 두께를 조절하여 세 가지 조성의 다층 박막을 형성시키고, 후속 열처리 공정을 진행시키면서, 다층 박막 구조에서의 계면 반응에 의한 미세 구조 변화와 전기, 자기적 특성 변화를 살펴 보았다.

1. Co/Ti 다층 박막의 계면 반응은 후속 열처리 온도에 따라 다른 양상을 나타냈다. 200°C의 저온에서 열처리 한 Co/Ti 다층 박막의 계면 반응은, 결정질 Co와 Ti를 계면 반응물로 소모시키면서 비정질 층을 성장시키는 비정질화 반응이 활발이 일어났다. 한편, 300°C와 400°C의 고온에서 열처리한 Co/Ti 다층 박막의 계면 반

응은 새로운 화합물 결정질 CoTi상을 형성시키는 결정화 반응이 우세했다.

2. Co/Ti 다층 박막의 미세구조 변화는 계면에서의 비정질화 반응의 정도에 의존하고, 비정질화 반응은 계면의 분율에 따라 다르게 나타났다. 즉, 계면의 분율이 가장 많은 Co 2nm/Ti 2nm 다층 박막에서 초기 증착 단계의 비정질화 반응이 가장 우세하여 다른 두 조성의 Co/Ti 다층 박막의 미세 구조 변화와 차이를 보였다.

3. 저온 열처리에 따른 X-선 회절 피크변화에서 Ti피크의 감소율이 Co피크보다 더 크게 관찰된 것으로부터 Co/Ti 다층 박막의 계면에서의 결정질 Co와 Ti의 확산 반응에서 Ti이 비정질화 반응의 주 확산자로 작용한 것을 알 수 있다.

4. Co/Ti 다층 박막에서, 비정질층의 생성 및 성장에 의해 박막의 전기적 저항이 증가하였다.

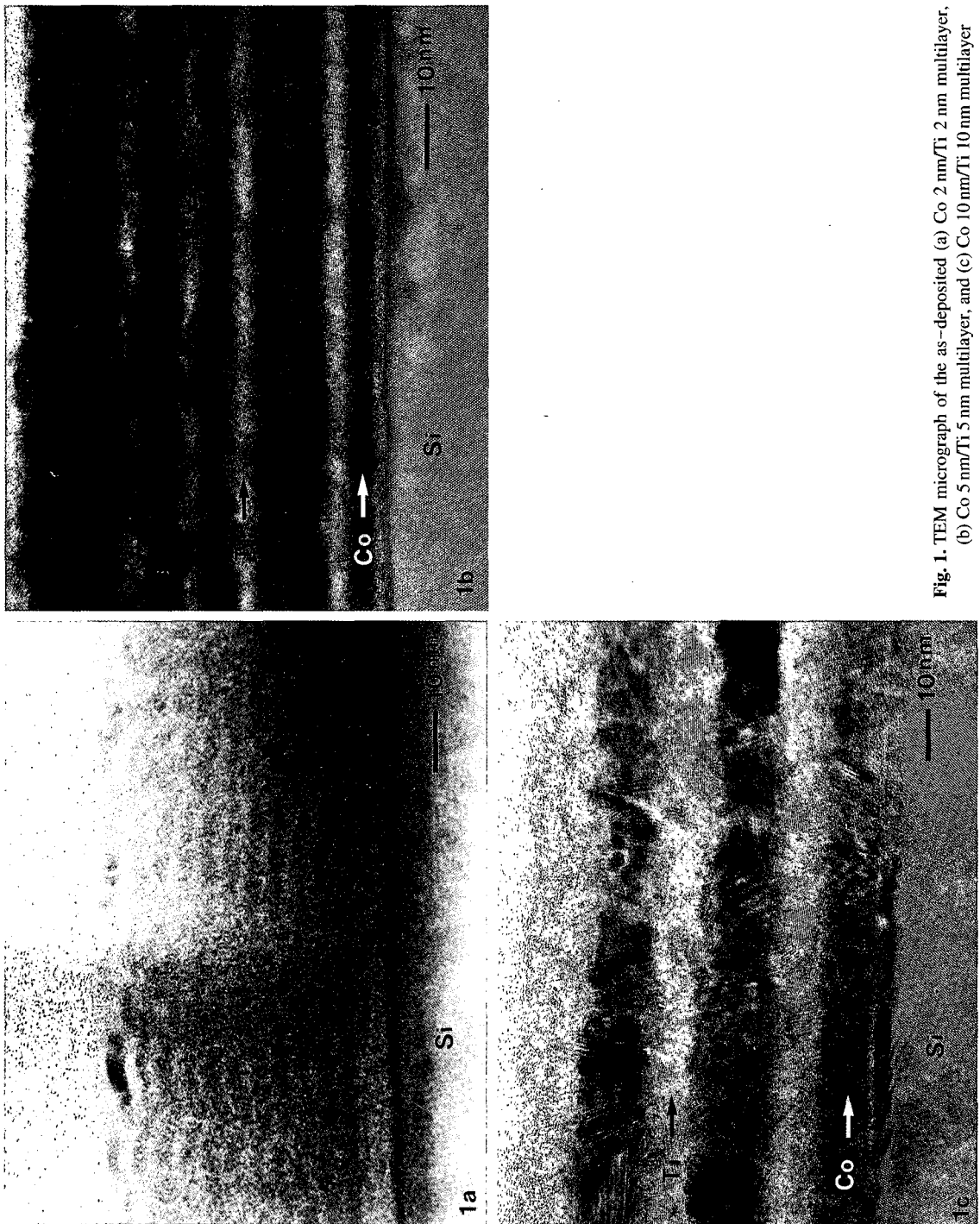
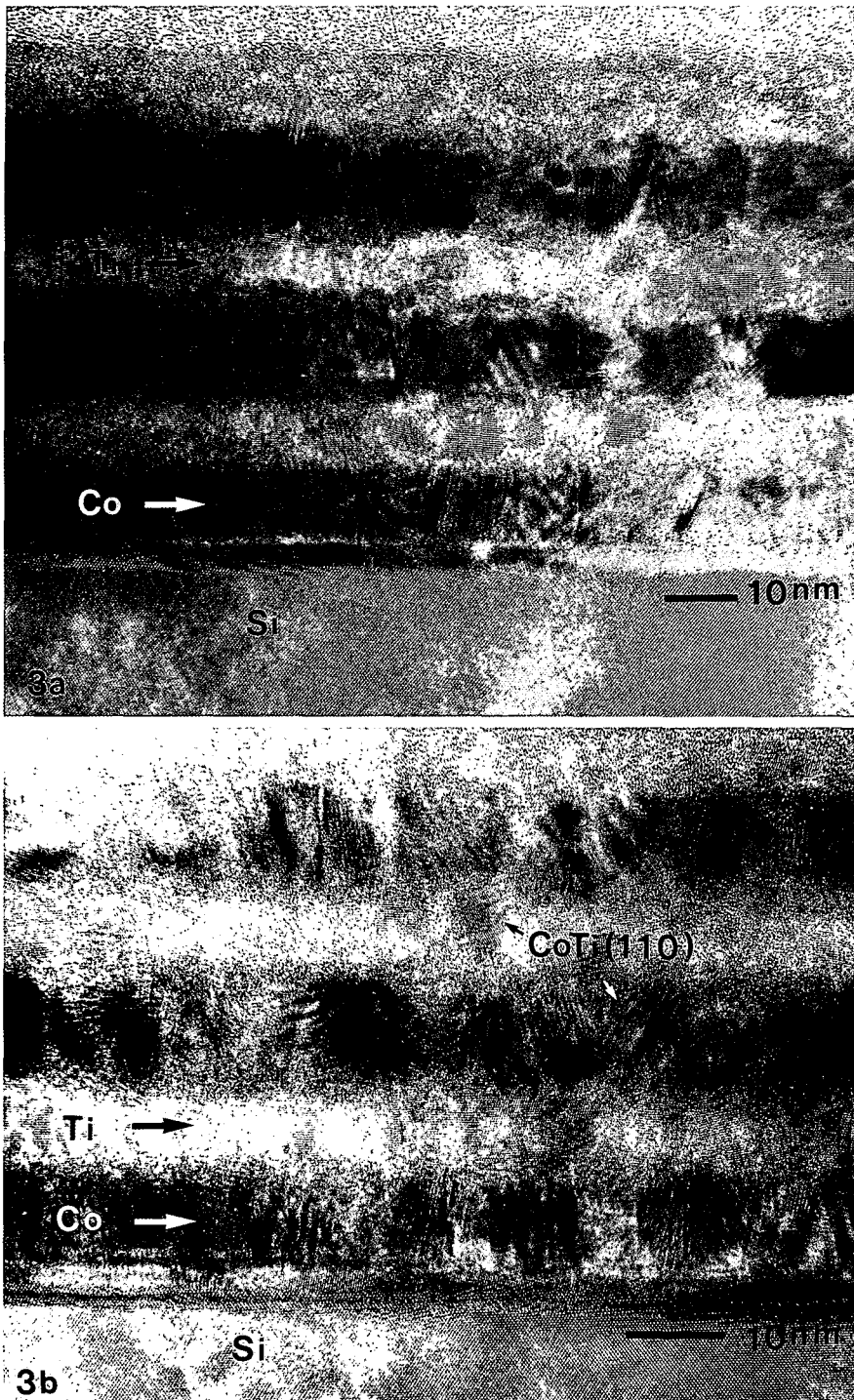


Fig. 1. TEM micrograph of the as-deposited (a) Co 2 nm/Ti 2 nm multilayer, (b) Co 5 nm/Ti 5 nm multilayer, and (c) Co 10 nm/Ti 10 nm multilayer



**Fig. 3.** The comparison of HRTEM micrographs of the Co 10 nm/Ti 10 nm multilayer (a) as-deposited, and (b) annealed at 200°C for 24 hours



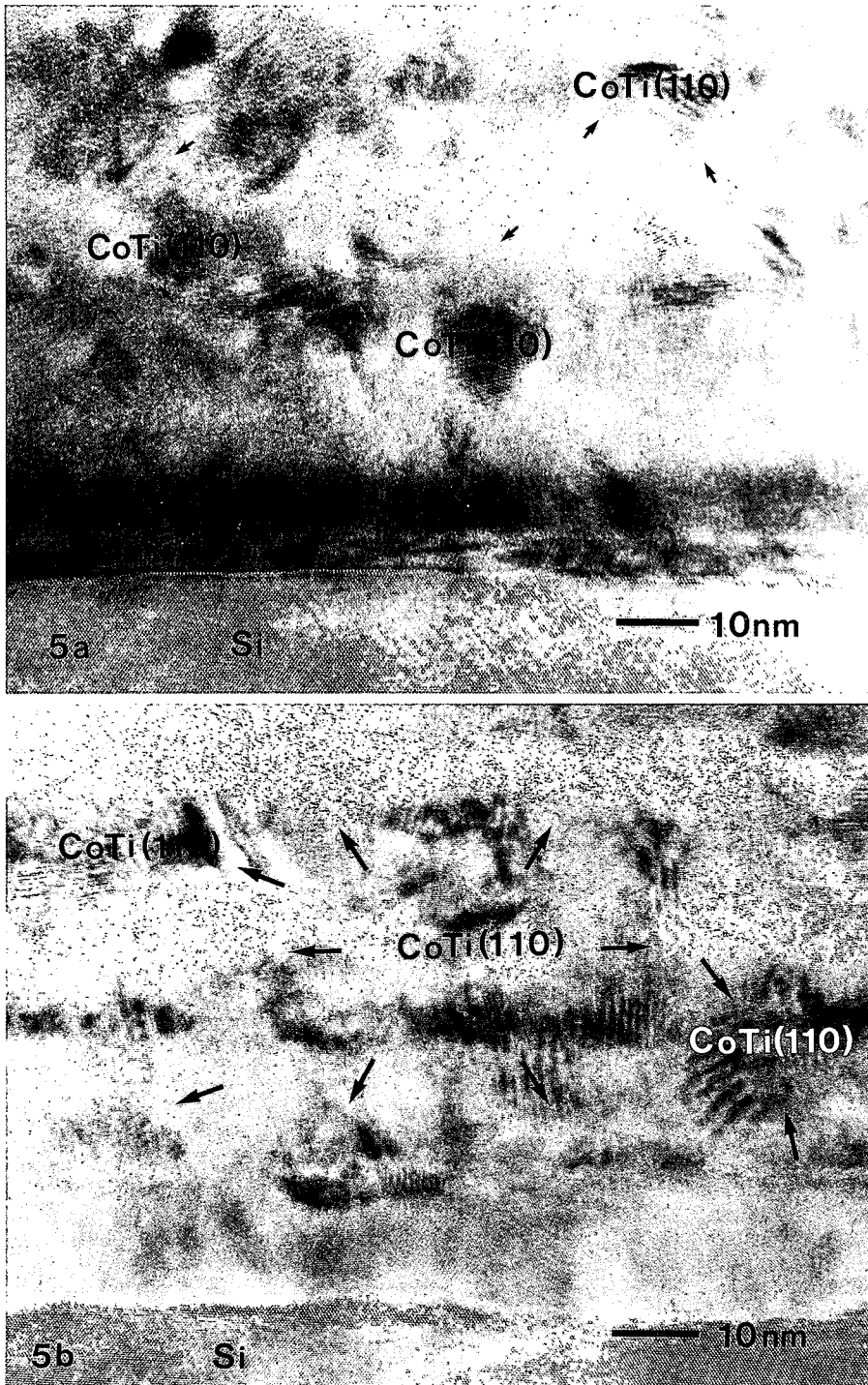


Fig. 5. The comparison of HRTEM micrographs of the Co 10 nm/Ti 10 nm multilayer (a) annealed at 300°C for 1 hour, and (b) annealed at 400°C for 1 hours