

Effects of surface termination the growth characteristics of epitaxial Pt thin films on SrTiO₃ (111) substrates

서주형, 김형석, 박찬경

포항공대 신소재공학과

Pt 금속 박막은 DRAM, FLASH, FRAM 등 다양한 반도체 소자의 배선 재료로서 활발히 적용되고 있으며, 특히 화학 반응의 촉매제로서 특성이 우수하여 응용성이 높다. (111) 면을 가진 금속 박막의 경우 electro-migration에 대한 저항성이 높거나, 촉매의 반응성이 높다는 장점을 가지고 있다. 따라서, (111) 배향성을 가진 Pt 박막의 성장 특성 및 미세 구조에 대한 연구가 절실히 필요하나, 아직까지 많은 연구가 이루어지지 않았다. SrTiO₃ 기판의 격자구조 (Pm3m, a=0.3905nm)는 다양한 금속들의 격자 구조와 유사하기 때문에 금속 박막의 성장에 가장 적합한 기판이다. 또한 SrTiO₃는 DRAM 캐퍼시터나 초전도체에 응용이 되는 등 재료 자체의 특성 및 적용도 우수하다. 따라서 Pt를 SrTiO₃ 기판위에 에피택시로 증착시켜 계면에서의 결합, 결합, 원자구조등을 관찰하는 것은 향후 유사재료의 특성 및 적용에 있어 중요한 역할을 할 것이다.

본 연구에서는 FRAM 및 PRAM의 재료로 많이 쓰이는 Pt 금속의 성장 특성을 분석하고자 한다. Pt 박막의 기본적인 성장 특성을 표면 에너지비교를 통해 고찰하였고, 성장 특성의 변화를 주기 위해 SrTiO₃ (111) 기판을 특정 면으로 표면 처리 (surface termination) 하였다. SrTiO₃ (111) 기판의 표면 처리를 위해 HCl-HNO₃ (3:1) 용액으로 4분간, buffered HF (NH₄F:HF=7:1) 용액으로 2분간 각각 에칭한 후, 850°C에서 산소 분위기열처리를 45분간 실행하여 0.2nm의 높이를 가지는 균일한 테라스 (terrace) 구조를 형성시켰다. Pt 박막은 ion beam sputtering을 이용하여 400°C에서 증착되었고, 성장 초기 상태를 관찰하기 위해 5nm 두께로 증착하였다. Pt 박막의 표면 구조를 원자힘현미경 (AFM; Digital Instrument)으로 관찰하였으며, 박막의 결정 구조 및 계면의 원자 및 결합 구조를 관찰하기 위해 Cross-sectional 방향으로 전계방출전자현미경 (FE-TEM; JEM-2010F)을 이용하였다.

일반적으로 표면 처리 (surface termination)을 통해 에피택시 박막의 결정성을 향상시킨다고 보고되고 있다. 일반적으로 표면 처리는 표면을 균일한 화학 조성으로 배열시키고 테라스 구조를 형성하는 것을 의미한다. 따라서 Pt 박막의 결정성 및 배향성을 향상시키기 위해 SrTiO₃ (111) 기판의 표면 처리를 수행하였다. 그림 1은 3:1 SrTiO₃ (111) 기판을 HCl-HNO₃ 용액으로 에칭한 후 45분 열처리한 결과이다. Dent 구조가 형성되고 열처리후 테라스 구조가 형성이 잘되었으나, 안정성이 떨어져서 그림 1(c), (d)처럼 테라스를 형성하지 못하는 경우가 다수 발견되었다. 이는 위 용액이 혼합용액으로서 에칭액으로 안정성이 떨어지기 때문으로 사료된다. 따라서 안정된 에칭용액을 정하기 위해 다양한 에칭용액을 사용하였는데 이중 buffered HF (BOE) 용액이 가장 안정된 용액으로 결정되었다. 그림 2와 같이 거친 표면과 무딘 표면 모두에서 BOE 용액을 이용하여 에칭한 후, 45분 열처리하면 성공적으로 테라스를 형성시킬 수 있었다. 에칭 과정의 중요성을 살펴보기 위해 세척후 바로 열처리 한 것과 에칭 후 열처리한 것의 표면을 비교하였다. 에칭을 하지 않은 SrTiO₃ (111) 기판의 경우, 테라스 형성이 안된 완전 평면 구조를 보인 반면, 에칭후에는 테라스 구조가 잘 형성되었다. 이는 에칭이 표면의 화학적 구조나 응력상태를 변화시켜 열처리후 표면 원자의 재배열을 통해 테라스가 형성되는 것으로 사료된다.

기판 표면 처리가 Pt 박막의 성장 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 표면 처리를 안한 기판과 한 기판위에서 Pt 박막을 성장시켜 비교하였다. 그림 4는 표면 처리를 안한 기판과 한 기판위의 Pt 박막의 명시야상과 선택영역회절상들이다. 명시야상에서는 표면 처리를 한 것과 안한 것의 차이가 크게 없었으나, 선택영역 회절상에서는 표면 처리를 안한 기판의 경우, Pt 박막의 쌍정에서 나오는 회절점외에 알 수 없는 회절점들이 다수 관찰되었다. 반면 표면처리를 한 기판에서는 쌍정이외에는 다른 회절점은 관찰되지 않았다. 따라서 표면처리 한 기판이 안한 기판에 비해 배향성과 결정성이 우수함을 알 수 있었다. 허나, 그림 5와 같이 각 박막의 결정립의 수평 크기를 비교한 결과, 오히려 표면 처리를 안한 기판위의 Pt 박막이 더 성장한 것으로 나타났는데 기판과 박막의 계면의 접합에너지가 감소하여 wettability가 감소했기 때문으로 사료된다. 이는 그림 6(a), (b)에서 표면 처리 안한 기판위의 Pt 박막은 70~130도의 contact angle을 보이고, 표면 처리한 기판위의 Pt 박막은 135도의 큰 contact angle을 보이는 것으로 확인되었다. 그림 6(c), (d)에서 MEIS를 통해 표면 화학 조성을 측정하였는데 Sr, Ti은 조

성 변화가 없는 반면 산소는 크게 감소되었다. 따라서 Pt가 SrTiO₃ 기판과 결합하는 사이트 중에 결합력이 가장 큰 사이트인 top과 fcc 사이트를 구성하는 산소의 분율 감소가 전체 기판 표면의 결합력을 감소시키고, Pt 박막의 수평 성장을 억제한 것으로 사료된다.

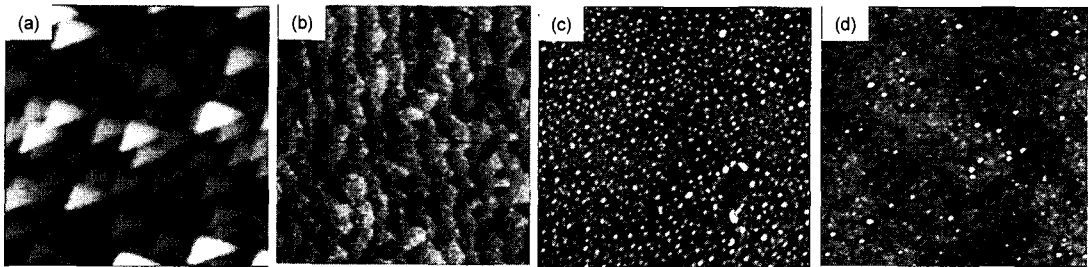


Fig. 1. Formation of terraces of SrTiO₃ (111) substrates by 4min etching in 3:1 HCl-HNO₃ solution : (a) dents after etching, (b) terraces after 45min annealing, failed processes after (c) etching and (d) annealing.

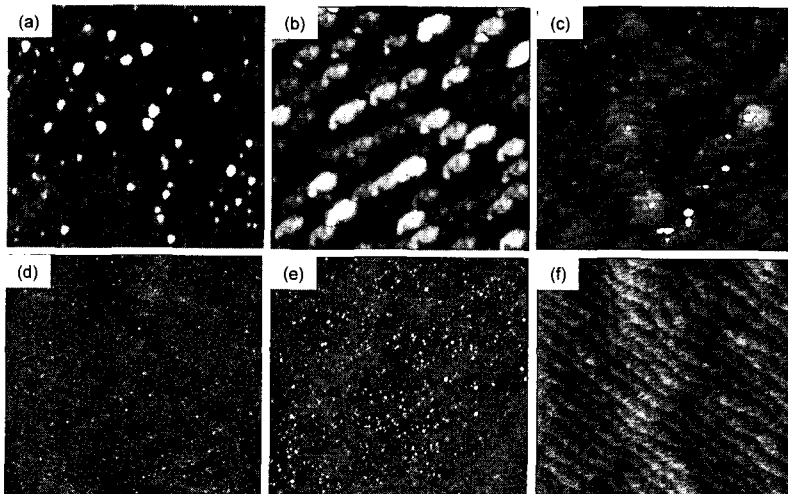


Fig. 2. Formation of terraces of SrTiO₃ (111) substrates by etching in buffered HF solution and annealing: AFM images of SrTiO₃ (111) surfaces (a, d) of as-cleaned, (b, e) after 2min etching and (c, f) after 45min annealing with (a~c) rough and (d~f) smooth surfaces.

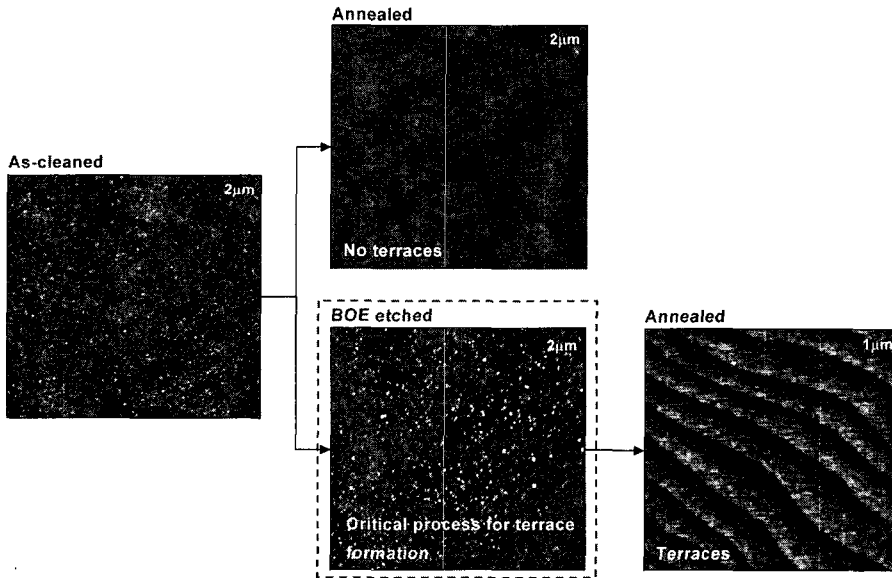


Fig. 3. Critical roles of buffered HF etchant for terrace formation of SrTiO₃ (111) substrates.

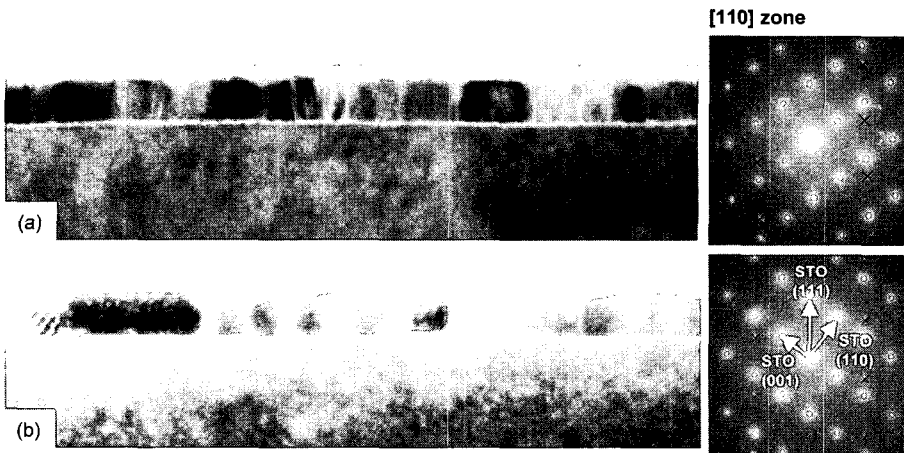


Fig. 4. Bright field and selected area diffraction pattern images of Pt thin films on (a) non-terminated and (b) terminated SrTiO₃ (111) substrates. x indicates the diffracted spots by twin.

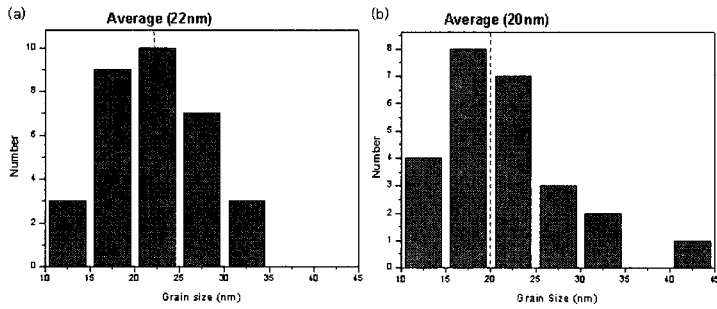


Fig. 5. Grain size distribution of Pt thin films grown on (a) non-terminated and (b) terminated SrTiO₃ (111) substrates.

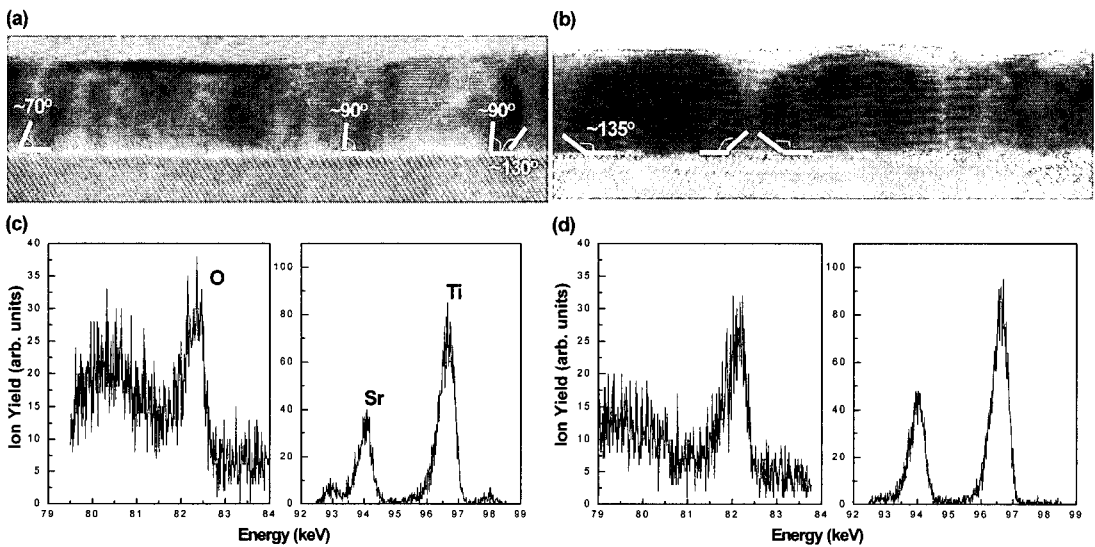


Fig. 6. Interfacial contact angle between Pt films and (a) non-terminated and (b) terminated SrTiO₃ (111) substrates and surface chemistry of (c) non-terminated and (d) terminated SrTiO₃ (111) substrates by using medium energy ion spectroscopy (MEIS).