[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 9, No. 1 (1999)

펄스레이저증착법을 이용한 $LaAlO_3$ 박막의 Molecular Beam Epitaxy 성장

김인선 · 허남회 · 박용기
한국표준과학연구원 양자연구부

Molecular Beam Epitaxy Growth of $LaAlO_3$ Thin Film by a Pulsed Laser Deposition Technique

In-Seon Kim, Nam Hoi Hur and Yong Ki Park
Division of Quantum Metrology, Korea Research Institute of Standards and Science, Yusong P.O. Box 102, Taejon 305-600

(1998년 8월 31일 받음, 1998년 11월 13일 최종수정본 받음)

초 록 세라믹 박막을 원자층 또는 분자층 성장 및 제어가 가능한 레이저 molecular beam epitaxy 장치를 개발하였다. 이를 이용하여 atomically flat하게 가공된 $SrTiO_3$ 단결정 기판위에 $LaAlO_3$의 단일 타겟을 이용하여 $LaAlO_3$ 박막을 성장시켜 보았는데, 여러 조건을 변화시키며 성장시켜 본 결과 이차원성장이 잘 이루어지는 최적의 펄스레이저 증착 조건을 알 수 있었다. 즉 기판온도 650℃, 레이저 에너지 4.6J/cm², 산소분압 1×10^{-5} torr의 최적 조건에서 매우 긴 주기 동안 뚜렷한 RHEED oscillation이 관찰되었으며 이 진동의 한 주기동안 $LaAlO_3$ 박막은 한 층의 길이가 3.8Å 인 분자층 단위로 성장 하였음을 알 수 있었다.

Abstract We have developed a laser molecular beam epitaxy system for the layer-by-layer growth of oxide thin films. Using this system, we could grow and control oxide thin films of $LaAlO_3$ in a molecular layer epitaxy mode on the atomically flat $SrTiO_3$ substrate with a $LaAlO_3$ single crystal target. Very clear RHEED oscillations were observed during the growth of a $LaAlO_3$ film for a long period under the optimized conditions of substrate temperature at 650 ℃, oxygen pressure at 1×10^{-5} torr, and an incident laser fluence of 4.6J/cm². The height of mono-layer-$LaAlO_3$ film grown during one period of RHEED intensity oscillation was 3.8Å.

1. 서 론

세라믹으로 잘 알려져 있는 산화물은 고온초전도, 강유전성, 강자성 등 매우 다양한 물성을 나타내고 있으며, 이러한 특성을 이용하여 많은 분야에서 기능성 전자소자로서 이용되고 있다. 이러한 산화물을 전자소자로써 적극적으로 응용하기 위해서는 박막화 제작 기술이 필요한데 복잡한 화학조성, 매우 높은 용융점 등 세라믹 고유의 특성으로 인해 기존의 박막제작 방법인 열증착법, 스팟터링법 등으로는 많은 기술적 제약이 따르게 되어 일부 제한된 분야에서만 연구가 이루어져 왔다. 한편 펄스레이저 증착법(Pulse Laser Deposition)이 개발된 이후에는 거의 모든 세라믹재질에 대해 박막화 제작이 가능하게 되었다. 이 방법은 높은 에너지를 가진 엑시머레이저의 펄스 광을 타겟에 집속시켜 광화학적인 반응을 일으켜 순간적으로 고온플라즈마 상태로 기화시켜 박막을 얻는 방법이다.[1,2] 이 박막증착기술은 세라믹재료 뿐 아니라 반도체, 금속 등 많은 재료를 대상으로 재료 · 전자 · 물리 · 화학 등 많은 분야에서 보편적으로 사용할 수 있는 기술로 개발 되고 있다. 최근에는 산화물 박막을 원자층 혹은 분자층 단위로 적층 성 장시키고 제어하는 레이저 MBE(Molecular Beam Epitaxy) 기술이 개발되었다. MBE 장치는 금속 또는 반도체등을 원자층 단위로 성장시키는 과정을 통해 인공격자, 신물질 합성, 다기능성 복합소자 개발 등이 가능하므로 청색발광다이오드의 개발과 같은 첨단 소자개발등에 활용되는 유용한 장치이다. 이러한 MBE 기술에서 세라믹은 그 대상 물질로 이용하기 어려웠는데 그 이유로는 산화물 자체의 화학적 조성이 매우 복잡할 뿐 아니라 융점이 수천도에 이르는 등 일반적인 금속보다 매우 높으며, 박막성장시에 기판이 고온으로 유지되어야 하며 동시에 높은 산화성 분위기가 필요한 점 등을 들 수 있다. T. Terashima 등[3]은 coevaporation을 이용하여 $BaTiO_3$, $YBa_2Cu_3O_7$ 등 복합 산화물도 MBE성장이 가능함을 나타내 보였다. 그 직후 M. Kanai,[4] H. Koinuma[5] 등에 의한 레이저 MBE를 이용한 박막성장의 연구보고가 이어졌는데 조작 과정이 매우 간편한 장점으로 인해 현재에는 매우 각광을 받고 있는 기술이 되고 있다. 레이저 MBE는 엑시머레이저를 이용한 펄스레이저 증착법으로 복잡한 화학적 조성을 유지하는 산화물 박막을 성장시키면서 원자층 또는 분자층의 단위로 성장을 제어할 수 있는 기술이다. 이러한 레이저 MBE 기술을 이용하여 현재 많은 선진연구기관에서는 세라믹물질을 대상으로 인공격자, 신물질 합성, 다기능성 복합소자 개발 등 많은 분야에

서 활발한 연구가 진행되고 있다.[6]

본 논문에서는 레이저 MBE 장치를 개발한 내용과 이를 이용하여 $LaAlO_3$(LAO) 페롭스카이트 산화물 박막을 $SrTiO_3$(STO) 기판위에 MBE 성장시키고 이때 이차원성장이 이루어지는 펄스레이저 증착조건을 최적화하여 구한 결과에 대해 기술한다.

2. 실 험

그림 1에 본 연구에서 제작한 레이저 MBE 장치의 개략도를 나타내었다. 스텐레스로 된 진공챔버는 로타리 펌프 및 터보 펌프를 이용하여 공기를 뽑으며 챔버 내부는 기본 진공도는 5×10^{-9} torr 정도 이하이다. 챔버의 중앙을 중심으로 고온 히터 및 타겟홀더가 상하로 약 4cm 정도의 거리를 두고 위치하는데, 각각은 상하로 5cm 이내에서 이동 가능하게 하였다. 히터는 직접제작한 저항발열체와 inconel 재질로 구성되어 약 1000℃까지 온도를 올릴 수 있으며 착탈이 가능한 기판홀더를 접촉시킨 상태에서 가열하게 되는 구조이다. 기판홀더는 2cm×2cm 크기의 기판까지 부착할 수 있는데, 전체가 회전 및 상하운동이 가능한 구조로 제작하여 RHEED(Reflection High Energy Electron Diffraction) 전자빔의 결정기판에 대한 입사각 및 방향 조절이 가능하도록 하였다. 기판은 은(Ag) 접착제로 홀더에 붙여 접착제의 휘발 성분을 증발시킨 후 load-lock 챔버를 경유하여 히터에 장착시키게 된다. 타겟은 직경 2cm 두께 3mm크기의 원판형태를 사용하는데 타겟홀더는 6개가 각각 공전 및 자전을 하며 상하 이동이 가능한 구조로 제작하였으며 in situ로 타겟교환이 쉽게 이루어 지도록 하였다. 엑시머 레이저는 파장 248nm의 KrF를 이용하였는데, 약 45도 각도로 타겟의 윗면에 입사하게 되고 plume은 이 면에 수직으로 뻗쳐나가 위쪽에 위치한 기판에 박막을 증착시키게 된다. 이러한 구조는 보편화 되어 있는 펄스레이저 증착장치와 크게 다를 바 없으나, 박막성장 과정중에 in situ로 MBE 성장을 관찰할 수 있도록 RHEED gun(VG model LEG110S, 15 kV)과 형광스크린을 부착하였다. 전자빔은 기판에 입사각 1~2도 내외가 되도록 조절되며 산화막 성장시의 강한 산화성 분위로 인한 필라멘트의 손상을 방지하기 위해 챔버 내부와 전자총 부분을 각각 차동 펌핑할 수 있도록 하였다. 산화 분위기 형성에 필요한 산소가스는 반도체용 고순도 가스를 사용하였으며, 챔버내부 압력조절용 전자밸브, 노즐을 차례로 거쳐 약 3cm 전방에서 기판을 향해 분사하는 구조로 되어 있다. 형광판에 맺히는 RHEED 패턴의 영상은 CCD카메라를 이용하여 PC로 연속촬영하며 화상데이터를 제어하고, specular beam에 의한 spot을 선택하고 이 부분의 밝기의 변화를 감지하여 RHEED 강도진동(intensity oscillation)을 측정할 수 있는 소프트웨어를 제작하였다.

본 실험에서 기판재료로써 사용한 상용품 STO (Shinkosha Co., Japan) 단결정(100) 기판은 두께가 0.5mm인데 4mm×4mm 크기로 절단하여 세척 후 실험에 사용하였다. 본 실험에 앞서 STO 박막의 homoepitaxial

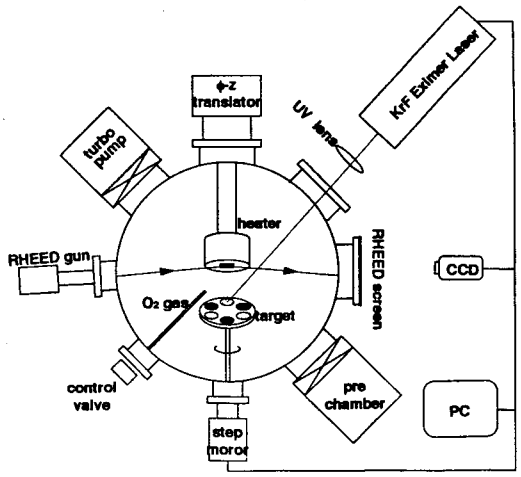

Fig. 1. Schematic diagram of the laser MBE system.

성장에 대한 예비실험 결과, 단결정 타겟의 경우 세라믹 타겟보다 우수한 박막 성장 거동을 보였으므로 LAO 단결경(크기 ; $15\times15\times1mm^3$)을 타겟으로 사용하였다. 일반적인 펄스레이저 증착법에서의 증착 조건 중에서 산소분압은 1×10^{-5} torr, 레이저펄스의 주기는 1Hz, 타겟과 기판과의 거리는 4.5cm로 고정하고, 기판온도 및 레이저에너지를 각각 550℃-750℃, 4J/cm²-6J/cm²로 변화시키며 각 조건에서의 RHEED 강도진동의 거동을 조사하여 박막의 성장양상을 해석하여 보았다.

3. 결과 및 고찰

본 실험의 기판재료로써 사용한 상용품 STO 단결정 기판은 제작회사에서 mechano-chemical 방법으로 연마된다고 알려져 있는데, 기판의 표면상태를 AFM(Atomic Force Microscope)으로 측정해 본 결과 표면거칠기 R_a=10Å, R_{max}=30Å를 나타내었다. 매우 잘 연마된 표면 상태를 나타내고 있으나 원자레벨로 보면 요철이 매우 심하다는 것을 알 수 있다. 이러한 표면상태에서의 MBE 박막성장은 매우 어려우며 표면가공이 필요하게 된다. STO 기판의 표면을 원자단위로 가공하는 초평탄화 기술은 NH_4HF로 완충시킨 HF용액으로 선택적 화학 에칭하는 M. Kawasaki등의 보고[8]가 있다. 이 방법으로 처리하면 기판의 표면에는 STO 원시세포 높이의 계단형 테라스가 형성되며 테라스위에서의 표면 거칠기는 원자단위이하인 sub-angstrome임을 나타내고 있다. 그러나 이 방법은 조건이 까다로워 재현하기가 매우 힘들다. 본 실험에서는 STO기판을 quartz 튜브로 된 전기로에서 반도체용 고순도 산소를 흘리는 분위기에서 장시간 열처리하면 표면에서 재결정이 이루어지고 atomic-flat한 표면으로 가공할 수 있음을 알 수 있었다. 그림 2에 1000℃에서 10시간 이상의 열처리 과정을 거친 후 실온 대기압에서 얻은 STO 기판 표면의 AFM 이미지사진을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 열처리과정에 의해 재결정이 이루어졌고 초평탄화 가공이 잘 이루어져, 폭이 약 200nm인 계단형 테라스들이 잘 발달되어 있음을 알 수 있다. 테라스의 높이는 STO의 원시세포의

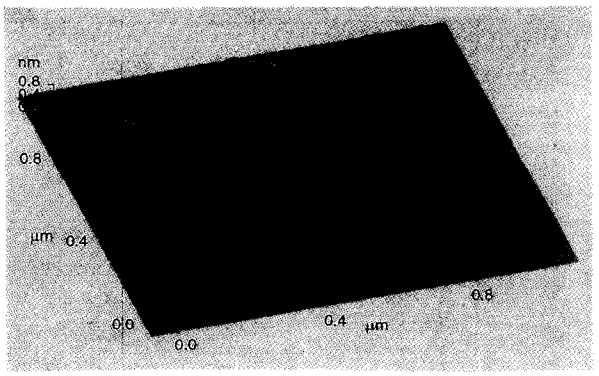

Fig. 2. AFM surface image of STO substrate after heat treatment at 1000℃ for 10 h.

크기(약 4Å) 또는 그 배수값(약 8Å)을 나타내었으며 그림에서 나타나는 계단형태는 STO의 결정면(001)과 연마된 면과의 차이각 즉 miscut angle 때문에 나타나는 것으로 테라스폭 및 계단높이로부터 miscut angle을 구해보면 약 0.15°가 된다.

이렇게 초평탄화 가공이 이루어진 STO기판을 부착하고 650 ℃로 가열한 상태에서 진공챔버의 진공도는 2×10^{-8} torr 이하였다. 이러한 상태에서 얻은 STO기판의 RHEED 패턴을 그림 3에 나타내었다. 그림 3(a)에서 패턴이 긴 streak으로 잘 나타나고 있는데 이는 전자빔이 계단을 오르거나 내리는 방향으로 입사되어 규칙적인 계단에 의해 streak 형태로 나타나고 있다. 그림 3(b)는 기판을 이 상태에서 90도 회전시킨 것인데 전자빔이 평탄한 테라스에 반사 · 회절되어 spot으로 나타나고 있다. 이러한 결과로 부터도 기판표면이 atomically flat한 것임을 알 수 있다.[9]

이러한 STO 기판위에 UHV환경이 잘 유지되는 진공챔버에서의 펄스레이저 증착법, 즉 레이저 MBE 방법으로 LAO 박막을 성장 시켜 보았다. 성장조건 중에서 기판온도 및 레이저에너지를 각각 550℃-750℃, $4J/cm^2$-$6J/cm^2$로 변화시키며 이에 따른 박막성장의 양상을 RHEED 강도진동을 통해 조사하여 보았다. 레이저빔은 볼록렌즈로 집광하여 1.4mm×0.7mm 크기로 타겟에 입사되도록 하였는데, 레이저출력 375mJ에 대한 레이저에너지(energy fluence)는 약 $4.6J/cm^2$이었다. 매우 낮은 기판온도 및 레이저에너지영역에서는 수개의 RHEED강도 진동밖에 관측할 수 없었는데, 이는 증착조건이 맞지 않을 경우 수 층의 박막성장 후 3차원성장으로 바뀌는 Volmer-Weber 모드로 박막성장이 이루어지는 것으로 추정할 수 있다. 그림 4에는 기판온도가 650 ℃일 때 레이저 에너지를 $4.1J/cm^2$, $4.4J/cm^2$, $4.6J/cm^2$, $4.9J/cm^2$ 및 $5.8J/cm^2$일 때 각 조건에서의 결과를 나타내었다. 박막의 적층성장에 따른 주기적인 RHEED 강도진동이 나타나고 있는데 레이저에너지가 적정조건보다 낮거나 높을 경우 진폭이 급격히 줄어들며 진동이 소멸되어 가는데, 이는 이차원성장이 어느정도 이루어진 후 3차원 성장모드로 바뀌는 Stranski-Krastanov 모드로 성장이 이루어지는 것 임을 알 수 있다. 레이저에너지가 4-$6J/cm^2$으로 증가함에 따라 진동의 주기는 약 50에서 40초(즉 레이저 펄스 수)로 감소하여 성장속도가 빨라 지는데, 이는 에너지가 증가함에 따라 방출되는 이온 또는 원자의 flux의 량이 증가하여 박막성장속도가 증가하는 것으로 추정할 수 있다. 레이저에너지 $4.6J/cm^2$에서는 긴 시간 동안 진폭이 일정하게 유지됨을 알 수 있는데, 이 조건에서 LAO박막의 이차원성장이 최적화 되어 Frank-van der Merve 모드로 성장하는 것으로 추정할 수 있다. 레이저에너지의 변화에 따라 $LaAlO_3$ 타겟으로부터 각 원소의 이온이나 원자 상태로의 ablation이 최적화 되는 것, 또는 이때의 flux량이 이차원성장에 최적화 되는 상태인 것으로도 추정할 수 있으나 현재의 결과로 구체적인 내용을 알 수는 없다. 레이저에너지를 $4.6J/cm^2$로 고정하고 기판온도를 550℃-750℃에서 변화 시켰을 때에도 그림 4와 매우 유사한 결과를 나타내었다. 즉 기판온도가 약 650℃인 영역에서는 안정화 된 진동이 긴 시간 동안 관찰 되었으나 낮거나 높은 온도영역에서는 진폭이 점차 또는 급격히 줄어들어 소멸하는 양상을 보였다. 이러한 결과로부터 STO기판위에 레이저 MBE로 LAO 박막을 성장시킬 경우 최적조건은 산소분압 1×10^{-5} torr, 기판 온도 650℃, 레이저에너지 $4.6J/cm^2$임을 알 수 있다. 이 조건에서 박막의 이차원성장을 나타내

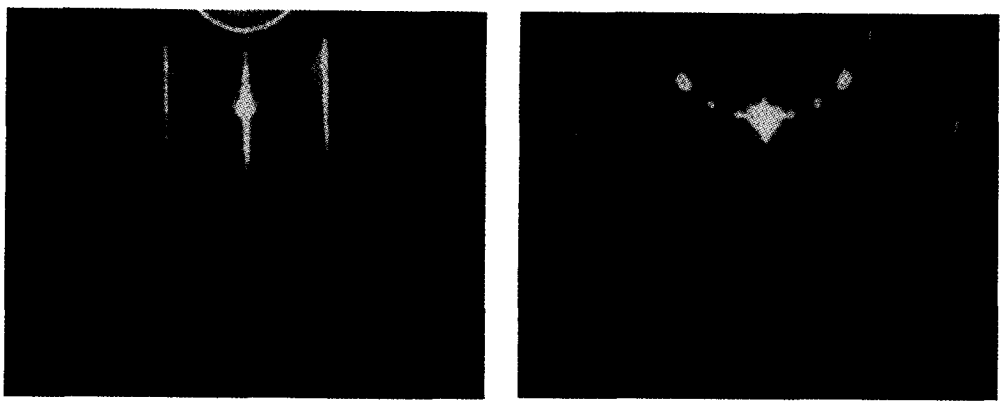

Fig. 3. Images of the RHEED pattern of $SrTiO_3$ substrate at 650 ℃ under high vacuum. The incident electron beam was parallel to the steps (a), and normal to the steps (b).

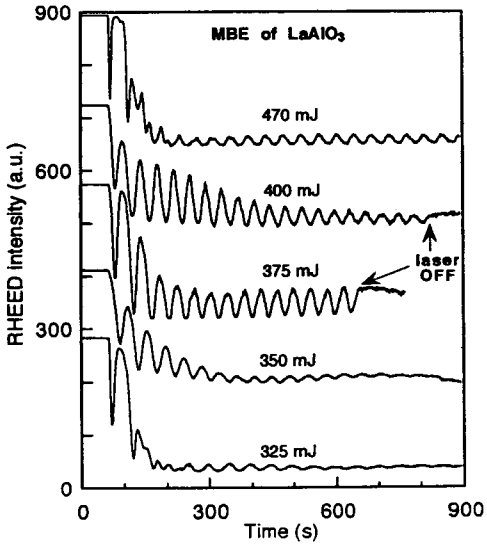

Fig. 4. RHEED intensity variations during growth of $LaAlO_3$ thin film under different laser energies in the range between 4.1J/cm²-5.8J/cm².

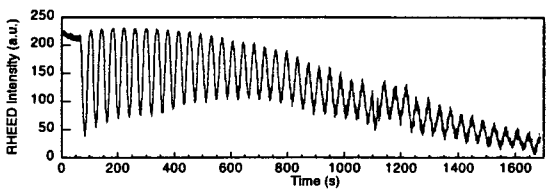

Fig. 5. A typical record of RHEED intensity oscillation during growth of $LaAlO_3$ thin film under optimized conditions of substrate temperature of 650℃, laser fluence of 4.6J/cm², oxygen pressure of 1×10^{-5} torr.

는 RHEED 진동이 매우 긴 시간동안 관찰할 수 있었는데 두께 단위로는 약 1000Å이상까지 지속되었다. 그림 5에 대표적인 결과로써 30분동안 관찰한 결과를 나타내었다.

이렇게 이차원 성장이 이루어진 박막을 X선 회절분석으로 조사하여 보았다. LAO($LaAlO_3$)는 a=5.364Å, c=13.11Å을 가지는 육방정(*R-3m*, S.G. 166)의 결정구조이며[10] 페롭스카이트형 화합물에 속하므로 STO와 같은 원자배열로 살펴보면 a_o~3.8Å인 psudo-cubic으로 나타낼 수 있다. 그림 4에 나타내었듯이 RHEED진동을 관찰하면서 spot의 강도가 임의의 주기에서 최대치를 나타낼 때 레이저를 꺼 성장을 멈추게 함으로써 박막의 성장 층 수를 임의로 조절할 수 있다. 이렇게 하여 15층 성장시킨 LAO 박막의 X선 회절 분석결과를 그림 6에 나타내었다. 그림에서 초박막에 의한 Laue함수의 피크가 잘 나타나고 있음을 알 수 있다. 이러한 피크의 위치로부터 다음 식을 이용하여 초박막의 두께 L을 구할 수 있다.[3,11]

$$L = \frac{\lambda}{2}/(\sin\theta_n - \sin\theta_{n-1}) \qquad (1)$$

여기서 λ는 X선의 파장, θ_n 및 θ_{n-1}는 각각 n 및 $n-1$ 번째의 각도를 나타낸다. 그림 6으로부터 알 수 있듯이 박막의

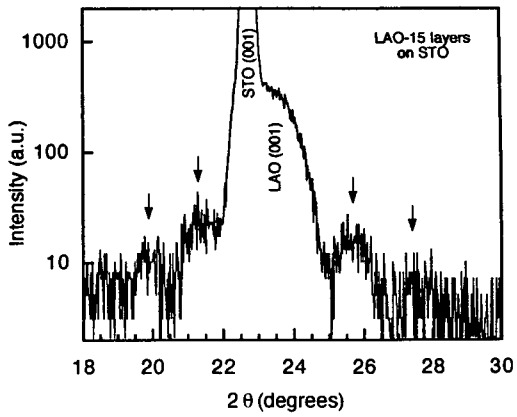

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of ultra-thin $LaAlO_3$ film of which was finished at the 15th peak position of the RHEED intensity oscillation.

두께가 매우 얇아 회절선의 강도가 약하므로 정확한 위치 판정이 어렵지만 왼쪽 및 오른쪽 각각의 두 회절선으로부터 두께 L을 구하여 평균하면 그 오차를 줄일 수 있을 것이다. 15층 및 20층 성장시킨 박막의 두께는 각각 약 57Å 및 75Å으로 나타났다. 따라서 이들로부터 성장된 LAO 박막의 한층의 두께는 약 3.8Å임을 알 수 있으며 이는 LAO 박막이 기판인 STO와 원자배열이 같은 원시세포 3.8Å인 정방정의 형태로 이차원적인 결정 성장함을 알 수 있다. 또한 초평탄화 가공된 STO기판의 표면은 전술한 바와 같이 원시세포 높이의 계단형 테라스형태로 이루어 지는데, 최상 표면층은 항상 TiO_2 면으로 이루어져 있으므로,[8] 성장된 LAO 박막은 원자 단위에서 보면 LaO-AlO_2…… AlO_2-LaO의 순서로 적층 성장하는 것으로 추정할 수 있다. 본 실험에서는 하나의 LAO 타겟을 이용하여 한 층의 높이가 약 4Å인 분자층 단위로 LAO 박막을 이차원 성장 시켰는데(molecular layer epitaxy), La 및 Al을 타겟으로 하여 LaO 및 AlO_2 층을 교대로 쌓는 원자층 단위로 적층(atomic layer epitaxy)하여 LAO박막을 성장 시킬 수도 있을 것이다. 이러한 방법을 사용하면 어떠한 세라믹이든 인위적으로 원자층 또는 분자층을 교대로 쌓아올릴 수 있으며 인위적으로 설계한 격자 즉 인공격자 제작이 가능할 것이다. 기능성 세라믹은 그 대상 물질 뿐 아니라 전자물성도 매우 다양하므로 많은 연구 대상이 잠재해 있으며 전혀 예측하지 못했던 물질의 새로운 창출도 기대할 수 있을 것이다. 현재 본 연구그룹에서는 이 연구에서 이루어진 레이저 MBE 기술을 이용하여 기능성 세라믹의 인공격자 제작에 대한 연구를 진행하고 있다.

4. 결 론

상용품 STO 단결정 기판을 산소분위기, 1000℃에서 장시간 가열하는 방법으로 기판표면에 원시세포높이의 계단형 테라스가 잘 발달는 atomic-flat한 표면상태로 가공할 수 있었다. 이러한 기판과 본 연구에서 개발된 레이저 MBE를 이용하여 융점이 매우 높은 LAO 박막을 MBE 성장시킬 수 있었으며, RHEED 강도진동을 in situ로 관찰

하면서 산화물 박막의 성장을 원시세포 단위로 제어할 수 있었다. STO기판위에 LAO 박막을 레이저 MBE로 적층 성장 시킬 경우 기판온도, 산소분압, 레이저에너지는 각각 650℃, 1×10^{-5} torr, 4.6J/cm^{2}이 가장 좋은 조건이었다. 이러한 최적조건에서는 매우 긴 주기동안 RHEED 강도진동을 관찰 할 수 있었으며, 이에 따라 LAO의 분자층 단위로 적층 성장되는 완전한 이차원 성장이 가능함을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. A. Gupta, J. Appl. Phys. **73**, 7877 (1993)
2. D.H. Lowndes, D.B. Geohegan, A.A. Puretzky, D.P. Norton, and C.M. Rouleau, Science **273**, 898 (1996)
3. T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata, K. Hayashi, K. Kamigaki, and H. Terauchi, Phys. Rev. Lett. **65**, 2684 (1990)
4. M. Kanai, T. Kawai, and S. Kawai, Appl. Phys. Lett. **58**, 771 (1991)
5. H. Koinuma, H. Nagata, T. Tsukahara, S. Gonda, and M. Yoshimoto, Appl. Phys. Lett. **58**, 2027 (1991)
6. H. Koinuma, T. Ohnishi, and N. Kanda, Rev. of Laser Engineering, **35**, 278 (1997)
7. H. Koinuma, R. Tsuchiya, Ceramics (in Japanese) **32**, 887 (1997)
8. M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, H. Koinuma, Science **266**, 1540 (1994)
9. M. Kawasaki, K. Takahashi, H. Koinuma, Solid State Physics (in Japanese) **30**, 884 (1995)
10. JCPDS 31-22
11. K.E. Meyer, G.P. Felcher, S.K. Sinha, and I. K. Schuller, J. Appl. Phys. **52**, 6608 (1981)