



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0029113
(43) 공개일자 2008년04월03일

(51) Int. Cl.

H01L 27/105 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2006-0094695

(22) 출원일자 2006년09월28일

심사청구일자 2006년09월28일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교

(72) 발명자

윤순길

대전 서구 삼천동 국화아파트 506동 607호

성낙진

대전 유성구 구암동 590-5

이우성

충남 논산시 연무읍 소룡리 288번지

(74) 대리인

김원준

전체 청구항 수 : 총 9 항

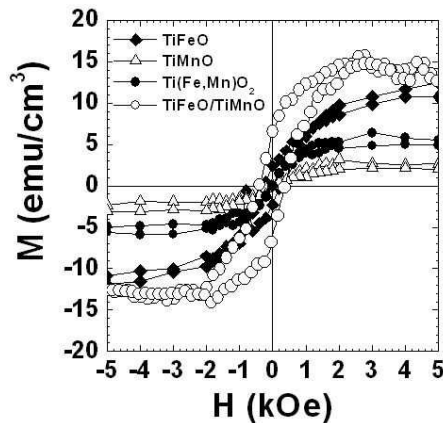
(54) 상온에서 강자성 특성을 갖는 초격자 박막구조의티타늄옥사이드계 묽은 자성 반도체 박막 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 상온에서 자성 반도체의 특성을 나타내는 초격자 박막구조의 TiO_2 계 묽은 자성 반도체 박막 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Ti 격자 위치에 Fe와 Mn이 각각 치환된 $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ ($x=0\sim0.1$)와 $Ti_{1-y}Mn_yO_{2-\delta}$ ($y=0\sim0.1$)의 박막이 단결정 기판 상에 교대로 에피택셜(epitaxial)하게 성장되어 이루어진 초격자(superlattice) 구조의 TiO_2 계 묽은 자성 반도체 박막 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 의한 $TiFeO/TiMnO$ 초격자 박막은 초격자 박막내에 석출물이 존재하지 않아 상온에서도 강자성 특성을 나타내는 묽은 자성 반도체로서, 이를 이용한 magnetic tunneling junction (MTJ) 및 field-effect transistor (FET) 소자응용에 활용할 수 있다.

대표도 - 도4



특허청구의 범위

청구항 1

Ti 격자 위치에 Fe와 Mn이 각각 치환된 $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ 와 $Ti_{1-y}Mn_yO_{2-\delta}$ 의 박막이 단결정 기판 상에 교대로 에피텍셜하게 성장되어 이루어진 초격자 구조의 TiO_2 계 묽은 자성 반도체 박막.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 단결정 기판이 Al_2O_3 기판인 것을 특징으로 하는 초격자 구조의 TiO_2 계 묽은 자성 반도체 박막.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 묽은 자성 반도체 박막의 결정구조는 루틸 구조인 것을 특징으로 하는 초격자 구조의 TiO_2 계 묽은 자성 반도체 박막.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 $Ti_{1-x}Fe_xO_{2-\delta}$ 또는 $Ti_{1-y}Mn_yO_{2-\delta}$ 막의 각 층의 두께는 0.15~0.6인 것을 특징으로 하는 초격자 구조의 TiO_2 계 묽은 자성 반도체 박막.

청구항 5

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 자성 반도체 박막의 전체 두께가 0.6~250nm인 것을 특징으로 하는 초격자 구조의 TiO_2 계 묽은 자성 반도체 박막.

청구항 6

산소압 분위기의 진공조에서 각각 $TiFeO$ 와 $TiMnO$ 로 이루어진 두개의 타겟에 에너지 밀도 $1\sim 2J/cm^2$ 이고 펄스 반복 속도가 $1\sim 5Hz$ 인 레이저 광을 반복적으로 조사하여 가열된 단결정 기판에 초격자 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 제 1 항 기재의 초격자 구조의 TiO_2 계 묽은 자성 반도체 박막의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 단결정 기판은 Al_2O_3 기판인 것을 특징으로 하는 제 1 항 기재의 초격자 구조의 TiO_2 계 묽은 자성 반도체 박막의 제조방법.

청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 산소압은 $10^{-5}\sim 10^{-6}$ torr이며, 단결정 기판의 온도는 $450\sim 550^\circ C$ 인 것을 특징으로 하는 제 1 항 기재의 초격자 구조의 TiO_2 계 묽은 자성 반도체 박막의 제조방법.

청구항 9

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 레이저 광은 KrF 엑스머 레이저 광($\lambda=248\text{nm}$)인 것을 특징으로 하는 제 1 항 기재의 초격자 구조의 TiO_2 계 묽은 자성 반도체 박막의 제조방법.

명 세 서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <7> 본 발명은 TiO_2 계 묽은 자성 반도체(DMS, diluted magnetic semiconductor) 박막 및 그의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 상온에서 자성 반도체의 특성을 나타내는 초격자 박막구조의 TiO_2 계 묽은 자성 반도체 박막 및 그의 제조방법에 관한 것이다.
- <8> 현대 정보기술은 정보 처리를 위해 반도체에서 전자의 전하를 활용하고 정보저장을 위해 자성체에서 스핀을 활용하고 있다. 차세대 정보기술은 전자의 전하와 스핀을 동시에 활용하는 조합기술, 즉 스핀트로닉스(spintronics)의 발전 여부에 상당부분 의존할 것으로 예측된다.
- <9> 강자성 반도체(FS, Ferromagnetic Semiconductor)란 전기적으로는 반도체의 특성을, 자기적으로는 강자성의 특징을 함께 갖고 있는 물질을 말한다. 강자성 반도체를 이용하면 스핀전류의 산란을 막을 수 있고 기존의 반도체가 갖고 있는 특성에 강자성이라는 스핀정보를 추가시킴으로서 이를 이용해 스핀 트랜지스터, 스핀 LED, 공명 터널링 다이오드 등의 새로운 소자를 구현할 수 있게 된다.
- <10> 현재 자성반도체의 연구에서 가장 주목받고 있는 것은 묽은 자성 반도체이다. 묽은 자성 반도체란 기존에 잘 알려진 반도체에 자성물질을 주입시켜 반도체와 강자성 특성이 동시에 나오도록 한 물질을 말한다. 실제로 물질 자체가 강자성 반도체인 것으로는 EuS와 EuO가 알려져 있으나 이들의 자기 전이온도는 100K (-173°C)로 매우 낮기 때문에 실용성이 없다. 이들을 제외하면 물질 자체가 자성반도체인 것은 거의 없으므로 자성반도체 발견의 새로운 대안으로서, 잘 알려진 반도체에 자성물질을 집어넣은 묽은 자성반도체의 개발이 가장 현실적인 대안으로 제안되었다.
- <11> 일반적으로 TiO_2 계의 반도체 재료에 자성물질인 천이금속을 첨가해도 이들이 쉽게 석출되어 상온에서는 진정한 자성 반도체의 특성을 나타내지 않는다. 이 때문에 TiO_2 계의 묽은 자성 반도체는 상온에서 자기이력곡선과 비정상홀효과를 나타낸다고 알려진 것이 Co가 도핑된 경우 정도로 극히 소수이다. 그러나, 이러한 경우에도, 신테 등은 Co가 도핑된 TiO_2 박막에서 Co 등이 석출되어 강자성특성을 나타낸다(Physical Review Letters, 92,166601, 2004)고 보고하였으며, 김 등은 Fe가 도핑된 경우에 박막내에 자성 나노입자(magnetic nanoparticle)인 Fe_2O_3 에 의해 상온에서 강자성특성을 나타낸다(Appl. Phys. Lett. 84, 3531, 2004)고 발표하였다. 또한 왕 등은(J. Appl. Phys. 95, 7384, 2004) Mn이 도핑된 경우에도 상온에서 강자성특성을 나타낸다고 보고하였으나 이를 뒷받침할 충분한 데이터를 보여주지는 못하고 있다.
- <12> 따라서 TiO_2 계 묽은 자성 반도체가 상온에서도 강자성 특성을 나타내도록 하기 위해서는 석출상을 방지할 수 있는 새로운 개념의 재료 및 증착 공정을 창안하는 것이 필요하다.
- <13> 좋은 자성 반도체의 조건은 우선 자기 전이온도가 상온 이상으로 높아야 하며, 자기모멘트가 충분히 커야 하고 시료제작이 간단하며 재현성이 있어야 한다. 지금까지 많은 자성 반도체가 보고되었지만 이런 조건을 모두 만족시키는 것은 매우 드물다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- <14> 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 상온에서도 강자성 및 반도체의 특성을 갖는 TiO_2 계 묽은 자성 반도체 및 그의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성 및 작용

- <15> 기술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 TiO_2 계 묶은 자성 반도체는 Ti 격자 위치에 Fe와 Mn이 각각 치환된 $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($x=0\sim 0.10$)와 $\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{2-\delta}$ ($y=0\sim 0.10$)의 박막이 단결정 기판 상에 교대로 에피텍셜(epitaxial)하게 성장되어 이루어진 초격자(superlattice) 구조의 TiO_2 계 묶은 자성 반도체 박막인 것을 특징으로 한다.
- <16> 본 발명의 초격자 구조의 TiO_2 계 묶은 자성 반도체 박막은 X-ray 회절 분석 결과 루틸(rutile) 구조를 갖는 것을 확인할 수 있었으며, (101) 방향성을 갖고 성장하였다.
- <17> 본 발명의 실시예에서는 단결정 기판으로서 R- Al_2O_3 (1102) 기판을 사용하였으나, 이에 한정되는 것은 아니며, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1012), Nb 또는 Sb이 도핑된 TiO_2 , MgO, SrTiO_3 등의 단결정 기판을 사용할 수 있음은 당업자에게는 당연하다.
- <18> 상온에서 자성 반도체의 특성을 나타내기 위해서는 박막 내에서 천이금속의 석출이 일어나지 않아야 한다. 이러한 석출을 막기 위해서는 각 재료의 격자상수인 약 0.28nm 정도에 해당하는 두께의 초격자를 형성하는 것이 바람직하다. 즉, 본 발명에 있어서 상기 $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ 또는 $\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{2-\delta}$ 막의 각 층의 두께는 0.15~0.6nm인 것이 바람직하다. 층의 두께가 너무 두꺼우면 coercive magnetic field(Hc)값이 감소하고, Hc 값이 0이 되는 초상자성 특성이 증가하는 문제가 있다.
- <19>
- <20> $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ 와 $\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{2-\delta}$ 의 박막이 교대로 에피텍셜하게 성장되어 이루어진 본 발명의 초격자 구조의 박막은 전체 두께가 0.6nm~250nm인 것이 바람직하다. $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\delta}$ 또는 $\text{Ti}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_{2-\delta}$ 막의 각 층의 두께는 약 0.3nm이므로 초격자박막의 한 층의 두께는 최초에 0.6nm이다. 이러한 초격자박막의 전체두께는 250nm보다 두꺼운 경우에는 고온에서 에피텍셜하게 성장이 장시간 이루어지면서 결정성이 좋지 않거나 도핑원소의 석출등의 문제가 발생할 수 있다.
- <21> 본 발명에 의한 초격자 구조의 TiO_2 계 묶은 자성 반도체 박막은 산소압 분위기의 진공조에서 각각 TiFeO와 TiMnO로 이루어진 두개의 타겟에 에너지 밀도 1~2J/cm²이고 펄스 반복속도가 1~5Hz인 레이저 광을 반복적으로 조사하여 가열된 단결정 기판에 초격자 박막을 형성하는 것에 의해 제조할 수 있다.
- <22> 본 발명의 실시예에서는 단결정 기판으로서 R- Al_2O_3 (1102) 기판을 사용하였으나, 이에 한정되는 것은 아니며 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1012), Nb 또는 Sb이 도핑된 TiO_2 , MgO, SrTiO_3 등의 단결정 기판을 사용할 수 있음은 당업자에게는 당연하다.
- <23> 이때, 상기 산소압은 $10^{-5}\sim 10^{-6}$ torr이며, 단결정 기판의 온도는 450~550℃인 것이 바람직하며, 레이저 광으로서 KrF 엑시머 레이저 광($\lambda=248\text{nm}$)을 사용하는 것이 바람직하다.
- <24> 이하 첨부 도면을 통하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 예시적인 목적일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- <25> KrF 엑시머 레이저 광($\lambda=248\text{nm}$)을 사용한 펄스 레이저 증착 방법으로 단결정 R- Al_2O_3 (1102) 기판위에 TiFeO와 TiMnO를 교대로 증착시켜 초격자 묶은 자성 반도체 박막을 제조하였다. 도 1(a)는 초격자 자성반도체 박막을 증착하는 펄스 레이저 증착(pulsed laser deposition) 장치의 개략도이다. 산소압 분위기의 진공조(11)에 R- Al_2O_3 (1102) 단결정 기판(12) 및 타겟 1으로서 TiFeO(13)와 타겟 2로서 TiMnO(14)를 장착하였다. 진공조는 산소압 5×10^{-6} torr을 유지하였으며, 단결정 기판(12)는 가열장치(15)에 의해 500℃로 가열하였다. 타겟에 펄스 레이저를 조사하는 레이저 장치(16)을 통하여 레이저 펄스의 반복속도가 2Hz 이며 에너지 밀도가 1.5J/cm²인 레이저를 렌즈를 통하여 진공조 안에 있는 2개의 타겟 즉, TiFeO와 TiMnO를 반복적으로 충돌하여 분자들을 떼어내었다. 이때 각 물질의 증착속도는 0.2Å/shot이었으므로 주어진 물질의 증착두께가 약 2.8Å가 될 때까지 증착한 후에 shutter를 닫고 약 3초간 유지 후 다른 물질을 증착하는 방법으로 증착하여 전체 초격자 박막의 두께가 200 nm가 되도록 증착을 계속하였다. 이하에서는 편의를 위하여 상기의 방법에 의해 제조된 초격자 박막을 "TiFeO/TiMnO 초격자 박막"이라 칭한다.

- <26> 생성된 TiFeO/TiMnO 초격자 박막의 특성을 비교하기 위하여 타겟으로서 TiFeO 또는 TiMnO만을 사용하여 하나의 타겟을 사용한 것을 제외하고는 상기 초격자 박막의 제조 시와 동일한 조건하에서 증착시키는 것에 의해 R-Al₂O₃ (1102) 단결정 기판 상에 200nm 두께의 막을 형성한 TiFeO 박막과 TiMnO 박막을 제조하였다. 별도로, 타겟으로서 TiFeO와 TiMnO의 혼합물(Ti(Mn,Fe)O)을 사용하여 역시 하나의 타겟을 사용한 것을 제외하고는 상기 초격자 박막의 제조 시와 동일한 조건하에서 증착시키는 것에 의해 R-Al₂O₃ (1102) 단결정 기판 상에 200nm 두께의 막을 형성한 Ti(Mn,Fe)O 박막을 제조하였다. 타겟으로 사용한 TiFeO와 TiMnO의 혼합물은 일반적인 소결 방법에 의해 제조하여 사용하였다. 즉, TiO₂분말과 Fe₂O₃분말(iron(III) oxide, Kojundo chemical, 순도 99.99%, FE005PB) 혹은 Mn₂O₃(manganese(III) oxide, Aldrich, 순도 99.99%이상, 46,370-1)을 혼합비(94:6)에 따라 평량하여 아세톤 용매와 Zirconia ball을 이용하여 wet ball milling으로 24시간동안 혼합하고, #140 표준채로 채거름을 하여 일정 크기 이하의 분말만을 얻은후 900°C에서 5시간동안 하소하고, Cold Isostatic Pressing(CIP)을 통하여 성형한 후, 1200°C에서 10시간동안 소결하였다.
- <27> 상기 방법에 의해 제조된 박막 및 초격자 박막내에서 Electron probe micro-analyzer(EPMA)와 Auger electron microscopy(AES)을 사용하여 측정된 Ti과 Fe 및/또는 Mn의 비율은 다음과 같다; TiFeO 박막 - Ti_{0.94}Fe_{0.06}O_{2-δ}; TiMnO 박막 - Ti_{0.94}Mn_{0.06}O_{2-δ}; Ti(Mn,Fe)O 박막 - Ti_{0.94}(Fe_{0.03}Mn_{0.03})O_{2-δ}; TiFeO/TiMnO 초격자 박막 - Ti_{0.94}Fe_{0.06}O_{2-δ}/Ti_{0.94}Mn_{0.06}O_{2-δ})
- <28> 초격자 박막의 주기적인 조성은 Auger electron microscopy (AES) 를 이용하여 매우 느린속도로 etching 하면서 두께에 따라 분석하였다. 도 1(b)는 상기 방법에 따라 제조된 초격자 박막의 구조를 보여주는 모식도이다.
- <29> 도 2는 상기 방법에 따라 제조된 TiFeO, TiMnO, Ti(Mn,Fe)O 박막 및 TiFeO/TiMnO 초격자 박막의 X선 회절 측정 결과(X-ray diffraction patterns)이다. 모든 시편들은 루틸(Rutile) 상으로 (101) 방향을 갖는 에피택셜 성장을 보인다.
- <30> 본 실시예에 의해 제조한 TiFeO/TiMnO 초격자 박막내에 자성 나노입자(magnetic nanoparticle)의 존재 여부를 확인하기 위하여 고분해능 TEM(HRTEM, High-resolution transmission electron microscopy)을 이용하여 분석하였다. 도3 의 HRTEM 사진에서 확인 할 수 있듯이 초격자 박막내에는 어떠한 cluster들의 존재도 발견하지 못하였으며, R-Al₂O₃ (1102) 와 에피택셜 관계인 (101) 방향성을 가지고 잘 성장하였음을 알 수 있다.
- <31> 도 4는 TiFeO, TiMnO, Ti(Mn,Fe)O 박막 및 TiFeO/TiMnO 초격자 박막의 자화특성을 나타내는 그래프로서 vibrating sample magnetometer(VSM)를 사용하여 300K에서 자기장을 증가시키면서 자화의 정도를 측정하여 도시하였다. TiFeO, TiMnO 및 Ti(Mn,Fe)O 박막들은 모두 300K, 즉 상온에서 초상자성 특성을 나타내었다. 이들 박막 내에는 자성 나노입자가 존재하여 상온에서 초상자성특성을 나타내는 것으로 판단된다. 그러나 TiFeO/TiMnO 초격자 박막은 상온에서 강자성 특성을 나타내었는데, 초격자 박막의 경우에는 루틸 (101) 면간 거리에 해당하는 두께로 한정되어 증착이 되므로 나노 입자들의 석출을 억제하며 박막내에 multidomain을 형성하기 때문이라 생각된다. 초격자 박막은 상온에서 약 394 Oe의 강자장(Hc, coercive magnetic field)을 나타내었다.
- <32> 도 5는 300 K에서 측정된 TiFeO/TiMnO 초격자 박막의 비정상 홀 효과(AHE, anomalous Hall effect) 곡선을 보여주는 그래프이다. 비정상 홀 효과는 physical property measurement system(PPMS, Quantum design)을 갖는 van der pauw 형상에서 측정하였다. 일반적으로 보고된 바에 의하면 박막 내에 자성 나노입자 들이 존재하면 AHE 곡선이 300K에서 이력 루프(hysteresis loop)를 보이지 않는다. 그러나 도 5에서 확인할 수 있듯이 300K에서 측정된 TiFeO/TiMnO 초격자 박막의 AHE 곡선은 이력 루프를 나타내어 TEM 사진 측정 결과와 마찬가지로 TiFeO/TiMnO 초격자 박막 내에 자기 나노입자가 석출되어 있지 않음을 알 수 있었다.
- <33> 한편, AHE 곡선의 높은 자기장하에서 Hall 저항의 기울기로부터 n-type 또는 p-type 을 결정하는데 TiFeO/TiMnO 초격자 박막의 경우에는 도 5에서 보여주는 것처럼 기울기가 음으로 나타나 n-type의 묶은 자성 반도체(DMS) 특성을 가짐을 알 수 있었다.
- <34> 도 6은 TiFeO/TiMnO초격자 박막의 자화(M)-온도(T) 곡선 중 zero-field cooled(ZFC) M-T 곡선을 나타낸다. M-T 곡선은 superconducting quantum interference device(SQUID) magnetometry로 측정하였으며, 이 경우에 가한 자기장은 5000e였다. 도 6 에서 확인할 수 있듯이 저온에서도 ZFC curve는 감소하지 않았으며 자화 값도 상온까지 거의 일정하게 유지되었다. 이와 같은 결과는 TEM 사진이나 AHE 곡선의 결과와 마찬가지로 초격자 박막

자성 나노입자를 포함하지 않음을 증명한다. 만일 박막 내에 자성 나노입자들이 존재하면 임계온도 이하에서 온도가 감소함에 따라 hump가 발생한다. 이러한 현상은 순수한 강자성체에서는 발견되지 않으며, 박막내에 자성 나노입자가 존재하거나 스핀-유리(spin-glass) 거동을 보일 때 특징적으로 발견된다. 여러 연구자들의 보고에 의하면, 박막 내에 자성 나노입자의 존재가 가장 유력한 원인이라고 한다. 도 6의 삽입그림은 SQUID를 통하여 상온에서 측정된 자화(M)-자기(H) 곡선이다.

<35> 상기의 결과들로부터 본 발명에 의한 TiFeO/TiMnO 초격자 박막은 상온에서 강자성 특성을 나타내어 묽은 자성반도체로서의 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

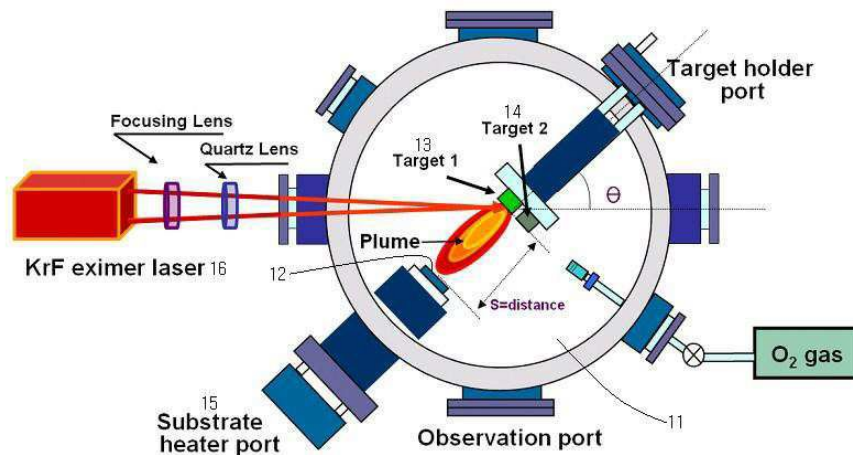
<36> 이상과 같이 본 발명에 의한 TiFeO/TiMnO 초격자 박막은 초격자 박막내에 석출물이 존재하지 않아 상온에서도 강자성 특성을 나타내는 묽은 자성 반도체로서, 이를 이용한 magnetic tunneling junction (MTJ) 및 field-effect transistor (FET) 소자응용에 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

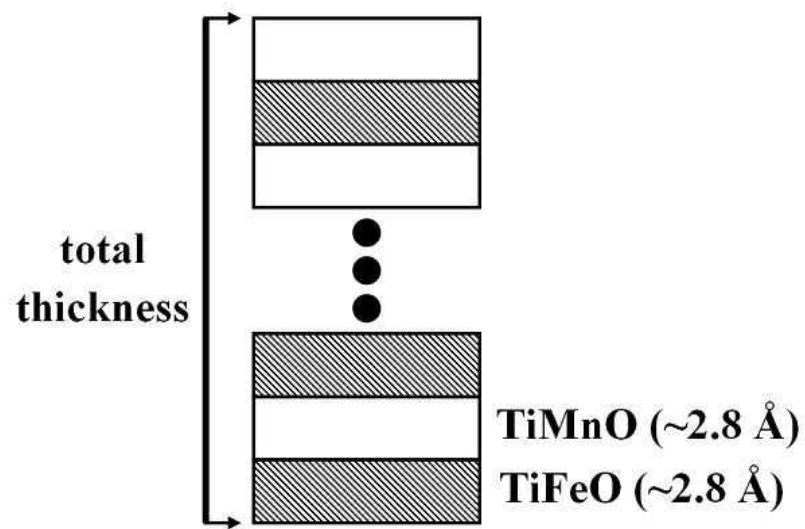
- <1> 도 1은 초격자 박막의 증착을 위한 펄스 레이저 증착 장치의 개략도와 이에 의해 형성된 초격자 박막의 구조를 나타내는 모식도.
- <2> 도 2는 TiFeO, TiMnO, Ti(Mn,Fe)O 및 TiFeO/TiMnO 초격자의 X-ray 회절 스펙트럼.
- <3> 도 3은 초격자 박막의 고해상도 TEM 사진.
- <4> 도 4는 TiFeO, TiMnO, Ti(Mn,Fe)O 및 TiFeO/TiMnO 초격자의 자화-자장 곡선.
- <5> 도 5는 300K 에서 측정된 초격자 박막의 비정상 홀 효과(AHE)를 보여주는 그래프.
- <6> 도 6은 초격자박막의 영자기장 냉각 자화-온도 곡선.

도면

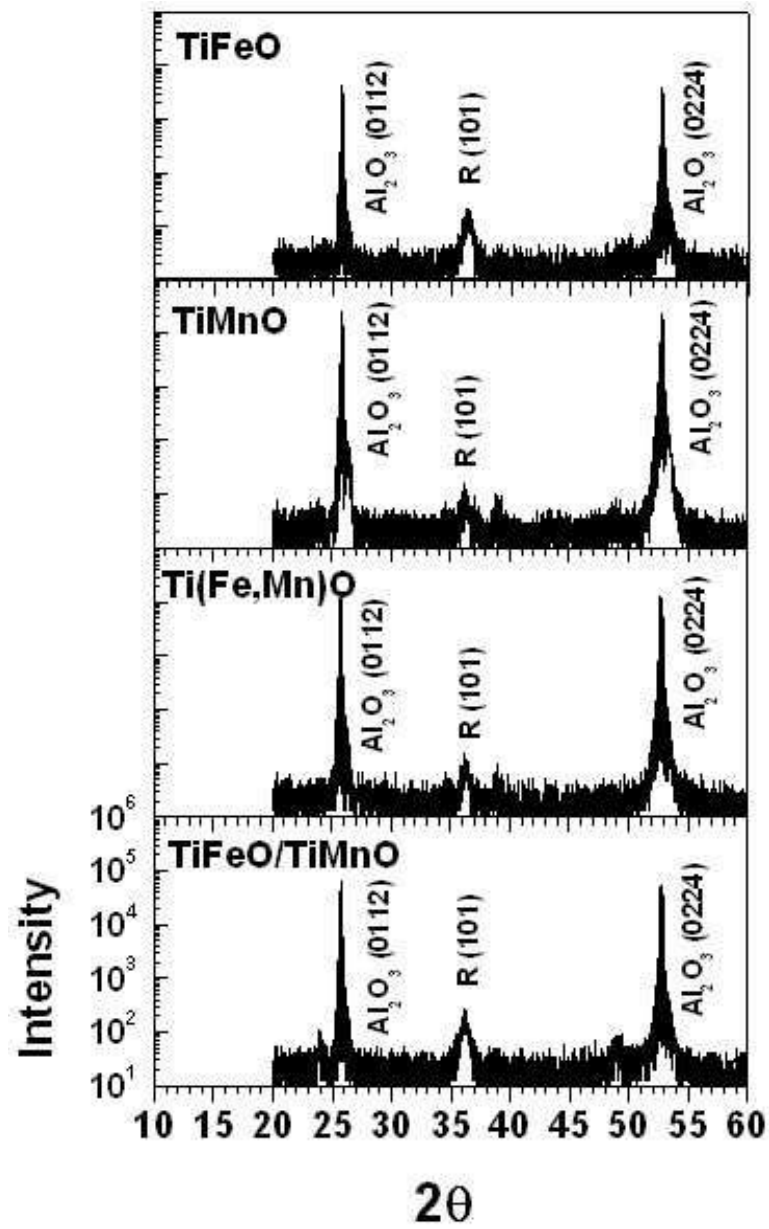
도면1a



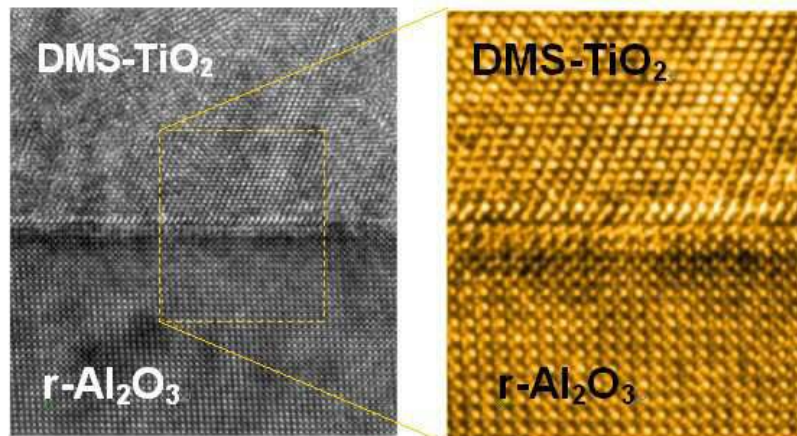
도면1b



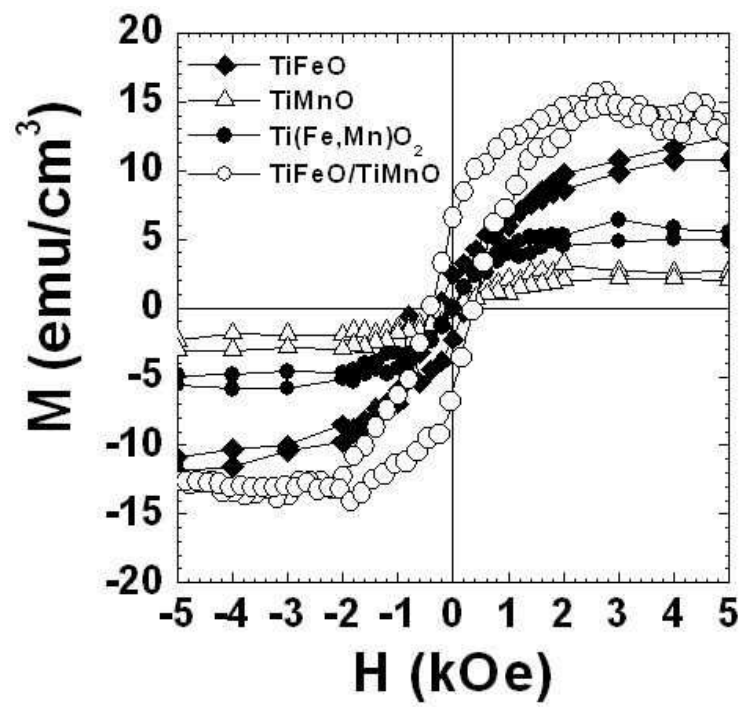
도면2



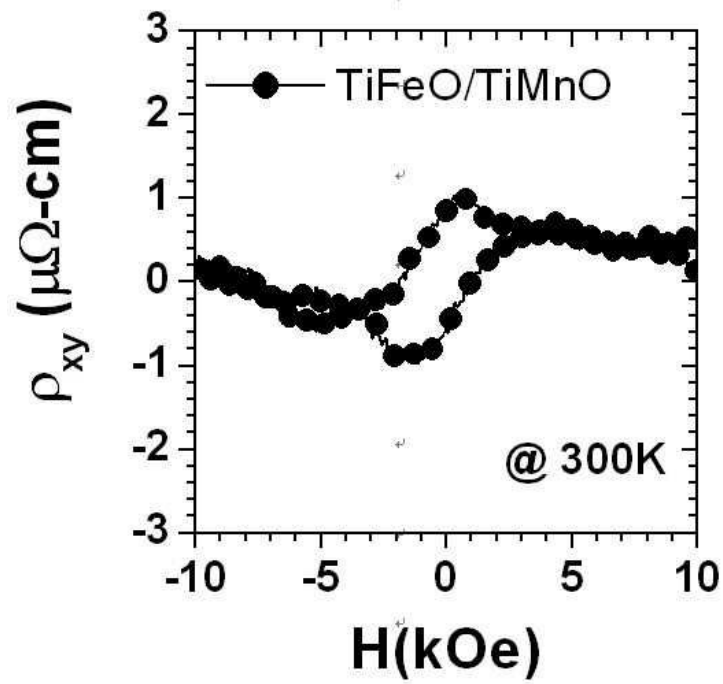
도면3



도면4



도면5



도면6

