

## 열증착법으로 제조한 박막형 CuCo와 AgCo의 자기저항 효과

송오성<sup>1\*</sup>, 윤기정<sup>1</sup>

### Magnetoresistance Behavior of CuCo and AgCo Films using a Thermal Evaporation

Oh-Sung Song<sup>1\*</sup> and Ki-Jeong Yoon<sup>1</sup>

**요약** 이방성 자기저항효과(anisotropic magnetoresistance : AMR)는 단층 자성박막으로 구성되므로 경제성 있게 박막화 시켜서 소형화가 가능하다. 기존의 급속응고법으로 생산된 리본형 MCo(M=Cu, Ag) 소자가 경제적으로 공업적 목적을 달성하였으나, 리본형 특유의 두께와 가공성이 부족하여 소형 소자에 함께 집적하기 곤란한 단점이 있었다. 새로운 박막형을 쓰면 추가 열처리 없이 기존의 리본형 소자와 비교하여 박막상태로 적절한 AMR 특성이 나오는지와 최적 AMR을 얻기 위한 Co의 조성을 아는 것이 중요하다. 열증착기를 써서 100 nm의 Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>와 Ag<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub> 박막을 Co의 조성을 10~70wt%로 달리하며 제작하여 이때의 자기적 특성을 확인하였다. CuCo는 40% Co에 0.5T에서 1.4%, AgCo는 30% Co에 2.6%의 MR비를 얻었고 이는 리본형 소자보다는 표면 산란 효과에 의해 MR비는 작지만 표면산화막 없이 직접 다른 소자공정과 함께 진행할 수 있는 장점이 있음을 확인하였다.

**Abstract** The single layered magnetic thin films with anisotropic magnetoresistance behavior have advantage on micro integration due to their low cost in manufacturing. Although the conventional MCo (M=Cu, Ag) amorphous ribbons using a rapid solidification process have showed appropriate for magnetic property for bulk devices, they are not appropriate for micro-scale devices due to their brittleness. We prepared the thermal evaporated 100 nm-thick Cu<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub> and Ag<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub> (x=0.1~0.7) films on silicon wafers and investigated the magnetic property of the as-depo films such as magnetization and magnetoresistance ratio. We confirmed that the maximum MR ratio of 1.4 and 2.6% at the external field of 0.5 Tesla in CuCo<sub>30</sub>, AgCo<sub>40</sub> films, respectively. Our result implies that AMR may be slightly less than those of the conventional CuCo and AgCo ribbons due to surface scattering, but their AMR ratio be enough for micro-scale application with easy integration compatibility for the process without surface oxidation.

**Key words** : CuCo, AgCo, magnetoresistance, thermal evaporation, thin films

### 1. 서론

자기저항효과(magnetoresistance effect : MR effect)는 외부 자계에 의해서 자성체의 전기적 저항이 변화하는 현상으로써, 최근에는 서로 다른 자성층의 상호작용을 이용한 스핀 밸브형 거대자기저항(giant MR)과 터널링에 의해 자기저항비가 300% 이상 변화하는 터널 자기저항(tunnel MR)이 계속 연구되어 소형 모터의 전극변화센서, 고밀도 하드디스크의 정보 재생센서, 마그네틱 random

access memory의 기억저장 요소장치로 활용되는 등 자성 센서 분야를 중심으로 공업적인 응용처가 점점 커지고 있다.<sup>1-5)</sup>

특히 여러 MR효과 중에서 초기에 개발된 이방성(anisotropic) MR은 비록 외부 자계에 의해 변화하는 MR비는 2~3% 정도로 작지만, 하나의 물질로 이루어져서 경제성이 우수하며, 이미 급속응고법으로 대량생산한 후 간단한 후속 열처리를 통해서 강자성상의 적절한 클러스터를 만들어 MR비를 5%이상 향상하는 것이 가능하므로 이미 대부분 모터의 자화극을 바꾸어주는 센서나 민생기기의 나침반 등의 자성센서로 활용되고 있다.<sup>6)</sup>

<sup>1</sup>서울시립대학교 신소재공학과

\*교신저자: 송오성(songos@uos.ac.kr)

그러나 최근 모터나 민생기기의 크기가 계속 소형화되고, 전자 기기들의 system-on-chip (SOC)화가 진행되면서 이러한 센서들도 박막화 되고 실리콘 소자의 공정과 함께 동시에 진행되어 경제성과 기능성이 우수해질 필요가 커지고 있다.

박막화가 되면 기판의 온도, 박막공정(압력, 파워)에 따른 공정조건과 물리적으로 계면과 표면효과에 커지므로 기존의 벌크 특성에 비해서 강자성상의 분포와 조성이 달라지고 이에 따라 자기적 특성이 매우 달라질 수 있다. 예로써 AMR 센서로 쓰이는 퍼말로이의 MR비는 스퍼터링이나 열증착법으로 제조된 경우 1% 이하로 되는 것이 보고되고 있다.<sup>7)</sup>

따라서 기존의 리본형 AMR 소재였던 CuCo와 AgCo와 같은 물질은 과연 박막화가 되면 기존에 알려진 물성보다 어떤 자기적인 성질의 차이가 있으며 어떤 Co 조성에서 최적화된 특성을 보이는지 확인할 필요가 있다.

본 연구에서는 Co의 조성을 달리하며 열증착기로 CuCo, AgCo 박막을 Co의 조성을 달리하며 제조하고 이들의 M-H 루프와 MR 비를 측정하여 최적 MR비를 갖는 조건을 확인하였다.

## 2. 실험방법

그림 1과 같은 열증착기를 써서 조성이 다른  $Cu_{1-x}Co_x$ ,  $Ag_{1-x}Co_x$  ( $x=0.1 \sim 0.7$ ) 박막을 실리콘 기판위에 두께 100 nm로 증착하여 준비하였다.

조성의 변화를 용이하게 하기 Ag, Cu, Co 분말을 목적하는 무게비로 혼합한 다음, 열증착기 내의 소오스 공급기를 통한 후에 Mo 보우트의 발열체에 떨어뜨려서 발열체에 떨어진 소오스가 곧 증발하여 100 mm 위에 준비된 실리콘 기판에 증착되도록 하였다.

실리콘기판은 별도의 가열장치 없이 상온인 상태에서 자성박막이 증착되었다. 실리콘 기판에는 약 4 nm의 자연산화막이 존재하여 자성박막과 실리콘의 확산을 방지하였다. 증착시의 진공도는  $10^{-5}$ Torr로 유지하였다. 마찬가지로 방법으로 Co의 조성을 달리해가며  $Cu_{1-x}Co_x$ ,  $Ag_{1-x}Co_x$  ( $x=0.1 \sim 0.7$ ) 박막을 준비하였다.

완성된 시편들에 대해 Rigaku사의 X선 회절분석기를 이용하여  $2\theta=30 \sim 60^\circ$ 까지의  $CuK_\alpha$  선을 이용하여 회절피크를 얻었다.

각 조성별 시편을 진동시편자력계(Lakeshore)를 써서 M-H loops를 측정하였다.

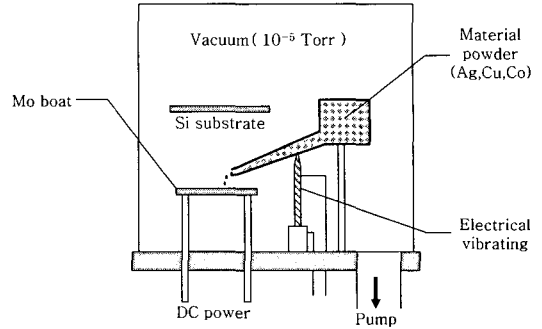


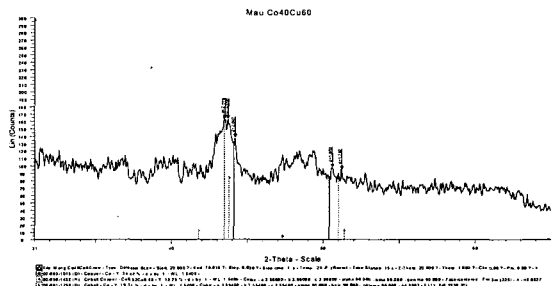
그림 1. 열증착기의 개요도

MR 비의 측정은 헬름홀츠 전자석을 써서  $\pm 1.2T$ 까지 외부 자계를 바꾸어주면서 이때 외부 자계와 수직인 방향으로 사점저항측정단자를 이용하여 자기저항의 변화를 기록하여 최종 자기저항비를 결정하였다.

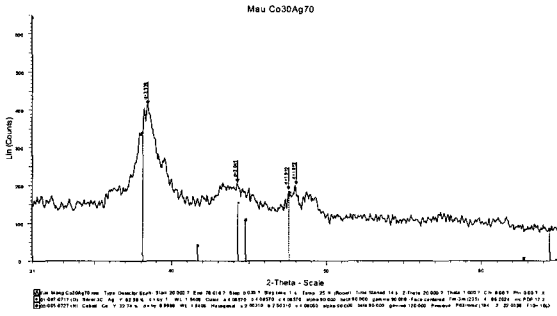
Micro-Raman Spectrometer(Jobin Yvon사 Lab Ram HR model)을 사용하여 시료 표면에 Laser 초점을 맞추고 632.817 nm의 레이저가 시료에 입사하여 반사되어 나올 때의 에너지 손실을 측정하는 것으로  $400 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$ 까지 측정하였다.<sup>8)</sup>

## 3. 실험결과 및 토의

그림 2의 (a), (b)에는 각각  $Cu_{60}Co_{40}$ 과  $Ag_{70}Co_{30}$  박막의 XRD 결과를 나타내었다.  $43^\circ$  부근의 Cu와  $44^\circ$  부근의 Co,  $48^\circ$  부근의 Ag가 보이지만 박막에 따른 피크 브로드닝 현상이 심한 것을 볼 수 있다. 기존 리본상의 CuCo에 비해서 피크 브로드닝 현상이 생겨서 정확한 조성은 확인할 수 없지만 박막형태인 점과 상온 증착에 따른 완전한 결정질이 아닌 준안정상태로 증착되어 있음을 나타내고 있다.



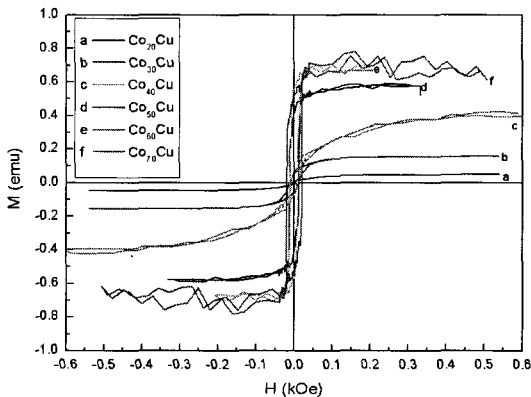
(a)



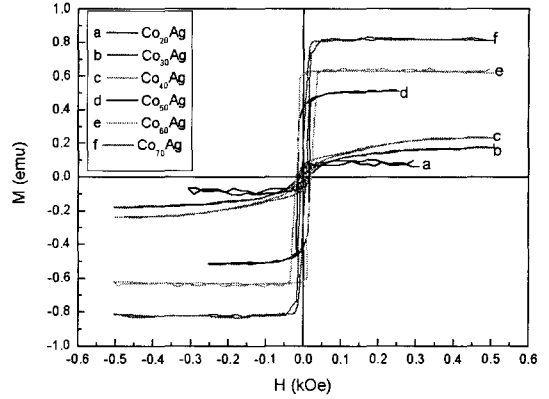
(b)

그림 2. 박막들의 XRD회절 피크 (a)Cu<sub>60</sub>Co<sub>40</sub>, (b)Ag<sub>70</sub>Co<sub>30</sub>

그림 3의 (a), (b)에는 각각 Co의 조성변화에 따른 CuCo와 AgCo 박막의 M-H 루프를  $\pm 1.0T$ 까지 외부 자계를 변화시키면서 측정된 결과를 나타내었다. 확연히 모든 박막에서 Co의 조성이 커질수록 포화자화값(saturation magnetization, Ms)이 증가하고 있으나 박막시편에서 정확한 Ms를 결정할 수 없어서 상대적인 변화로만 나타내었다. CuCo의 경우 모두 강자성 특성을 보이기는 하지만 40% Co 이하에서는 수직 이방성을 보이는 특성을 보이고 있다. 작은 Ms에서는 surface 효과에 의해서 형상 이방성보다 큰 수직 이방성을 지니게 되는 특징이 있었고 대부분 리본형의 M-H loops와 동일하다. 그러나 50% 이상에서는 레머넌스가 1에 근접하고 매우 미세한 보자력을 가져서 저자계에서의 에너지 손실없이 Ms의 값을 변화시키기 용이한 물성을 가졌음을 알 수 있다. AgCo 박막에서는 앞서 보인 CuCo 박막과 비슷한 특성으로 Co의 양이 많아질수록 포화자화가 증가하며 Co 50% 이상에서 레머넌스가 1에 근접하는 특성을 보이고 있다.

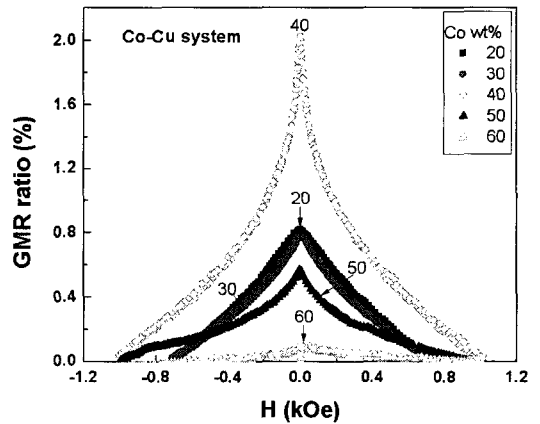


(a)

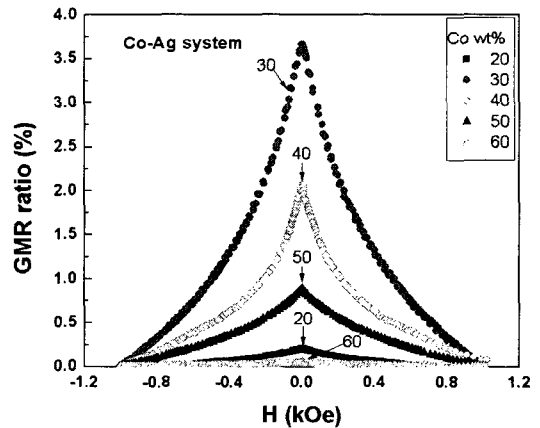


(b)

그림 3. 박막의 조성에 따른 M-H 측정결과 (a)CuCo, (b)AgCo films.



(a)



(b)

그림 4. M-H loops of (a)CuCo, (b)AgCo films

그림 4의 (a), (b)에는 각각의 CuCo와 AgCo 합금 박막들의 MR-H 곡선을 나타내었다. (a)의 CuCo의 경우 Co의 조성에 따라 최대 MR비를 갖는 조성이 존재하며 본 실험에서는 Co 40wt% 이었다. 기존의 30% Co에서 최대 MR비를 보인 리본형 박막인 경우<sup>9)</sup>와 비교하여 변화된 조성 범위였으며, 기존의 리본형 CuCo에 비해 MR비가 약 50%로 감소하는 현상이 있었다. 이렇게 적절한 조성이 달라지는 이유는 박막인 경우 스핀의 이동이 쉽게 표면에서 scattering이 발생하므로 궁극적으로 AMR 작용에서 로스가 생기므로 감소하고, 주어진 AMR에서 스핀이동이 극대화되기 위해서는 벌크성질의 리본보다는 더 많은 Co조성에서 스핀의 이동이 원활하기 때문이라고 판단되었다.

(b)의 AgCo는 오히려 CuCo에 비해서 30wt% Co의 조성범위에서 2배 정도의 MR비를 보여서 박막 소자로서 직접 센서로서의 활용이 충분하다고 판단된다. AgCo에서 CuCo 보다 약 2배나 향상된 GMR특성은 최근의 Arana<sup>10)</sup>가 보고한 Cr 씨드층을 삽입하고 300 nm 두께의 스퍼터링에서 얻은 것과 대등한 것으로 소형의 선형 위치센서에 성공적으로 적용한 것에 비추어 좀 더 경제적인 열증착법으로 비슷한 성능을 달성한 의미가 있다.

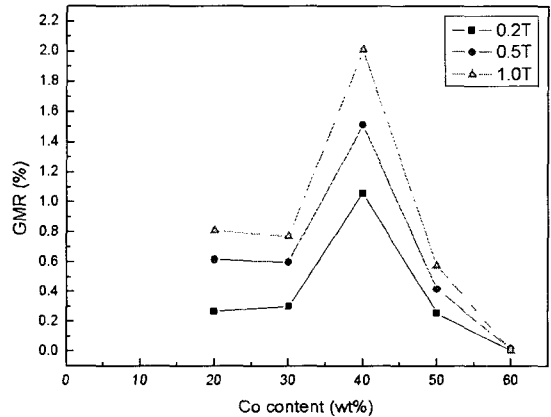
그림 5에는 그림 4의 MR-H 결과로부터 판단한 외부자계 1.0T, 0.5T, 0.2T에서의 MR비를 나타내었다. (a)의 CuCo계는 외부자계가 작아지면 MR도 작아지지만 40wt% Co에서 최대 MR비를 보인다. 저자계에서는 1% 미만의 작은 AMR을 보여서 후속 열처리 또는 증착시 기판온도를 상승시켜 최적화 시키는 노력이 필요하다고 판단된다.

(b)의 AgCo계는 20wt% Co에서 최대 MR비를 보이고 모두 CuCo보다는 2배 정도로 커지는 현상을 보이고 있다. 통상적으로 AgCo계는 급속응고형 리본에서는 본 실험의 박막에서의 경우와는 반대로 CuCo보다 MR 특성이 낮은 것으로 보고되었는데<sup>11)</sup>, 이러한 이유는 급속응고 시에는 고온작업에서 급속 응고되면서 Ag의 산화물층에 의한 산화층에 의한 스핀 스캐터링 때문이라고 판단되고, 오히려 본 실험과 같이 열증착을 써서 진공 상태에서 박막으로 형성된 경우 CuCo 박막 보다 우수한 자기저항 특성을 지닐 수 있을 것이다. 이러한 AgCo의 자기저항특성은 박막 형태로도 추가 열처리 없이 공업적으로 자기저항 센서로 다른 실리콘 CMOS공정과 연계하여 최종 소자를 만드는 데 채용이 가능함을 의미하였다.

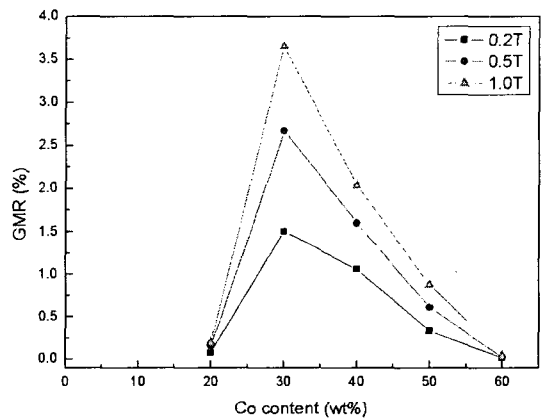
그림 6에는 10wt% Co로 제작된 박막의 라만 스펙트럼 분석결과를 나타내었다. (a)의 CuCo에는 열증착 직후의 박막과 450°C에서 60분간 진공 열처리한 경우 경우의 시편을 나타내었다. 열처리 전후의 라만 피크의 변화는

없었으며 이는 나노급 Co 클러스터의 형성이 같은 금속이기 때문에 변화가 보이지 않는다고 판단된다. 비교를 위해서 동일한 조성으로 급속 열처리를 사용하여 제작하고 450°C에서 60분간 대기 중에서 열처리한 경우는 500°C부근에서 CuO 산화막의 성장과 관련된 대가 나오고 있다.

(b)의 AgCo에는 전체 영역에서 특정한 피크가 나오고 있지 않으며 열처리 후에도 앞서 보인 CuCo와 마찬가지로 큰 변화가 없는 특징이 있다. 그러나 비교군인 리본형 소자에 비해 열증착법으로 제작된 급속박막은 열처리에도 표면산화막의 생성없이 처리가 가능하였다.

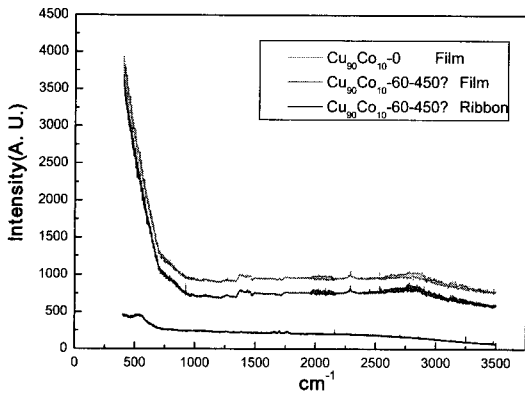


(a)

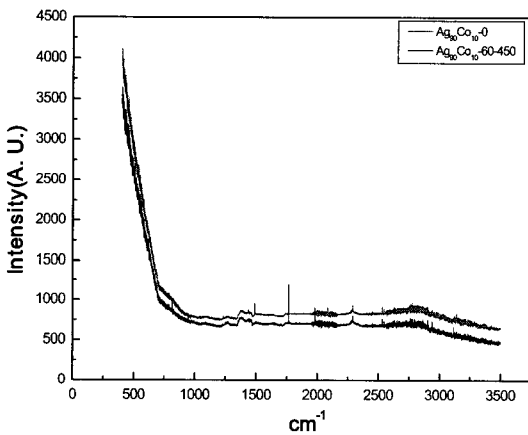


(b)

그림 5. Co조성에 따른 GMR비의 변화 (a) CuCo, (b) AgCo.



(a)



(b)

그림 6. 열처리에 따른 라만스펙트럼 변화 (a) CuCo, (b) AgCo.

#### 4. 결론

열증착기를 이용하여 Co의 조성을 달리하여 제작한 두께 100 nm의 CuCo, AgCo 박막의 MR 특성을 확인하였다. 기존의 리본형 소재와는 달리 박막형은 각각 40wt% Co, 30wt% Co에서 1.0T의 외부자계에서 최대 2.0%, 3.6%의 MR 비를 보였으며, 이는 리본형 아몰퍼스 리본 보다는 작지만 충분히 박막용 센서소자로 활용이 가능하다고 기대되었다. AgCo계가 CuCo보다 박막형태로 100%나 향상된 AMR를 얻을 수 있었고 이는 경제적인 단층 박막형태로 0.2T에서 1% 이상의 MR비를 확보할 수 있는 극소형 센서소자의 제작이 기대되었다.

#### 참고문헌

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, J. Chazelas, "Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices", *Phy. Rev. Lett.* 61, pp. 2472-2475, 1988
- [2] G. Binash, P. Grunberg, F. Saurenbach, W. Zinn, "Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange", *Phys. Rev. B*, vol. 39, pp. 4828-4830, 1989
- [3] S.S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. Rice, B. Bughes, M. Samant, S.H. Yang, "Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers", *Nat. Mater.* 3, pp. 862-867, 2004
- [4] S. Yuasa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, K. Ando, "Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions", *Nat. Mater.* 3, pp. 868-871, 2004
- [5] J.Q. Xiao, J.S. Jiang, C>L. Chien, "Giant magnetoresistance in nonmultilayer magnetic systems", *Phys. Rev. Lett.* 68, pp. 3749-3752, 1992
- [6] B. D. Cullity, *Introduction to magnetic materials*, Addition-Wesley Publishing Company, 1972
- [7] L. Gao, L. Yuan, L. Nicholl, R. Sabirianov, Z.Y. Liu, S. Adenwalla, S. H. Liou, Domain structure and magnetoresistance in NiFe zigzag wires, *Journal of Magnetism and Magentic Materials*, pp. 272-276, e1301-e1303, 2004
- [8] W. H. Weber and R. Merlin eds, *Raman Scattering in Materials Science*, Springer, New York, 2000
- [9] 송오성, 윤기정, "급속 응고된 CuCo 리본의 Co 조성 에 따른 자기저항 변화", *한국산학기술학회*, Vol. 7, No. 2, pp. 120-125, 2006
- [10] S. Arana, N. Arana, F. J. Gracia, E. Castano, High sensitivity linear position sensor developed using granular Ag-Co giant magnetoresistances, *Sensors and Actuators A*, 123-124 (2005) 116-121
- [11] 김용혁, 이성래, "Ag-CoFe 합금박막의 자기저항 및 강자성 상하지층의 효과", *한국자기학회*, Vol.7, No. 6, pp. 308-313, 1997

송 오 성(Oh-Sung Song)

[정회원]



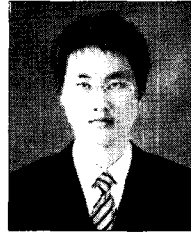
- 1987년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학사)
- 1989년 2월 : 서울대학교 금속공학과 (공학석사)
- 1994년 5월 : MIT 재료공학과 (공학박사)
- 1997년 9월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 교수

<관심분야>

반도체 재료, 자성 재료, 보석

윤 기 정(Ki-Jeong Yoon)

[준회원]



- 2006년 2월 : 서울시립대학교 신소재공학과 (공학사)
- 2006년 3월 ~ 현재 : 서울시립대학교 신소재공학과 석사과정

<관심분야>

반도체 재료, 박막 분석