

나노두께 퍼말로이에서의 계면효과에 의한 자기적 물성 변화

정영순* · 송오성

서울시립대학교 신소재공학과
서울특별시 동대문구 전농동 90

(2004년 9월 30일 받음, 2004년 10월 15일 최종수정본 받음)

나노 두께의 NiFe의 자기적 특성을 살펴보기 위해 Si(100)/SiO₂(200 nm)/Ta(5 nm)/Ni₈₀Fe₂₀(1~15 nm)/Ta(5 nm)의 구조를 ICP형 헬리콘 스퍼터로 제작하였다. 제작된 시편의 자기적 물성은 SQUID를 이용하여 ± 50 Oe에서의 4.2 K와 300 K에서 각각의 M-H loop를 측정하여 자기탄성에너지 변화와 보자력을 확인하였다. 또한 SQUID로 4.2 K~300 K에서의 M-T curve를 통해 온도에 따른 포화자화를 두께에 따라 살펴보았다. TEM을 사용하여 제작된 시편의 각 계면간의 미세구조를 살펴보았다. 나노두께의 NiFe는 3 nm 이하에서는 $B_{bulk}=0$, $B_{surf}=-3 \times 10^{-7}(J/m^2)$ 의 자기 탄성계수를 보였으며, 보자력은 급격히 증가하는 것을 확인하였다. 나노 두께의 퍼말로이는 계면효과에 의해서 벌크특성과 다른 자기탄성계수, 보자력, Ms의 변화가 발생하였다. 따라서 나노급 소자를 제작할 때 이러한 변화를 고려하여 설계하여야 하였다.

주제어 : NiFe, 자기수축이방성, 보자력, Thermal stress, SQUID

I. 서 론

최근 과학기술의 발달에 의해 소자의 크기가 더욱더 작아지고, 소자의 선폭도 나노급(< 100 nm)으로 작아지면서 같은 물질이라도 벌크상태의 특성과 나노 크기의 물질의 특성에 큰 변화가 있는 것으로 예상되고 있다. 이러한 나노 크기 소자의 물성변화는 물질의 dimension이 변화하면서 전자밀도가 변화하여 기존에 볼 수 없는 전자기적 특성에 특히 영향이 크고, 소자의 크기가 작아지므로 단위부피당 표면적이 커져 최종적인 소자의 특성에 많은 영향을 주게 되어 이에 대한 정확한 예측과 설계에 대한 고려가 필요하다[1,2].

이러한 배경에서 반도체 메모리소자나 로직소자에서 최근 최소선폭이 0.1 μm이하로 작아지면서 기존에 고려되지 않았던 양자역학적인 물리현상까지도 고려하여야 한다. 이미 소자의 크기가 작아지면서 0.13 μm급 소자에서 간접 터널링 효과에 의한 전류 누설이 극대화 되는 현상 등의 문제점이 나타나고 있다[3].

기존의 실리콘 위주의 반도체 소자뿐 아니라, 최근 비휘발성 메모리 소자로 각광을 받고 있는 MRAM(magneto random access memory)의 경우에도 터널링 효과를 이용한 TMR(tunneling magnetoresistance)를 사용한 MRAM 구현 연구가 활발히 이루어지고 있어서 이 분야에서도 두께의 감소에 따른 물성변화 연구가 중요하다. 특히, TMR 소자는 상당히 얇은 복잡한 구조의 여러 자성막으로 구성되어 나노급 두께의 자성 박막에 대한 연구가 필요하다[4].

자성박막에서의 물성변화는 이미 Co/Pt 다층막에서의 수직 이방성의 향상[5]이나, Ni 박막에서 수 nm 이하에서 포화자화의 증가현상을 MOKE로 측정된 예[6], 또는 Chuang등[7]이 보고한 B_{surf} 의 변화 등의 여러 가지 현상들이 보고 되어진 바 있다.

일반적으로 자성박막에서 두께변화에 따라 자기이방성은 Néel Model[8]에 의해,

$$B_{eff} = B_{bulk} + B_{surf}/(t-t_0)$$

의 관계로 변화하는 것으로 알려졌다. 여기서 t_0 는 magnetic dead layer의 두께로 Leng 등[9]에 의하면 Ta/NiFe/Ta의 구조에서는 약 1.5 nm로 보고되었다. 자기이방성은 두께와 B_{surf} 의 변화로 인해 정해지므로 실험적으로 확인하고 정량화 하는 것이 중요하다.

최근의 Jung 등[10]의 보고에 의하면 0.4~2 nm 두께의 박막도 ICP 스퍼터 등을 활용하여 균일하게 layer-by-layer 수준으로 성장시킬 수 있는 등 나노급 성장장치의 발전이 있었고, 기존의 VSM(vibrating sample magnetometer)과 같은 M-H loop 측정기기의 분해능이 $\sim 10^{-5}$ emu 정도로 나노급 자성박막의 측정에 한계가 있었으나, SQUID등 $\sim 10^{-7}$ emu 정도의 분해능을 가진 분석기의 발달로 나노급 자성박막의 제작과 측정이 용이해진 점이 있다.

본 연구에서는 최근 MRAM 소자에서 노이즈를 저감하고 유효 포화자화를 줄이기 위해 채택되고 있는 인위적 페리층(synthetic ferrimagnetic layer: SyFL) [10,11,12]에서 핵심 재료인 Ni₈₀Fe₂₀의 두께가 나노크기로 작아 졌을 때 나타나는 물질의 자기적 특성에 대해 알아보기 위해 Si(100)/SiO₂(200

*Tel: (02) 2210-2978, E-mail: ysjung@uos.ac.kr

nm)/Ta(5 nm)/NiFe(1~15 nm)/Ta(5 nm)의 구조를 제작하고, SQUID를 사용하여 4.2 K와 300 K에서 측정할 때 발생하는 열응력을 고려하여 두께에 따른 포화자화, 보자력, 자기수축 이방성의 변화를 정량적으로 알아보았다. 또한 SQUID를 사용하여 4.2 K~300 K로 온도를 변화하면서 두께에 따른 M/M_s 값을 측정하여 포화자화 변화량을 살펴보고, 두께에 따른 미세구조를 확인하여 보았다.

II. 실험방법

나노 두께의 $Ni_{80}Fe_{20}$ 박막을 제작하기 위해 200 nm의 열산화막을 형성한 직경 4-inch Si(100) 기판을 $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 의 크기로 절단 하였다. 표면의 유기물과 기타 이물질들을 제거하기 위해 먼저 아세톤에 30분 초음파 세척 후 70°C의 에탄올에 세척하였다.

세척된 Si 기판을 ICP(inductively coupled plasma)형 helicon sputter를 사용하여 Ta(5 nm)/NiFe(1~15 nm)/Ta(5 nm) 구조의 박막을 성막하였다. 사용한 target의 직경은 3-inch이며 순도는 99.99% Ta과 $Ni_{80}Fe_{20}$ 의 통상의 퍼말로이를 사용하였으며 진공을 깨지 않고 연속으로 성막하였다.

스퍼터링시 초기 진공도는 $5 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9}$ torr의 고진공을 유지하였으며 박막증착시 Ar가스 압력은 7.5×10^{-4} torr의 비교적 고진공을 유지하여 기판에 균일한 박막이 0.03 nm/sec의 증착속도를 유지하였다. 증착시의 Target의 파워는 30 W, Coil의 파워는 20 W의 조건으로 모든 시편을 동일한 조건에서 제작하였다. 완성된 박막의 최종 구조는 Fig. 1과 같고, NiFe의 성막두께는 1, 2, 3, 5, 8, 15 nm를 목표로 하여 제작하였다.

시편 제작 후 SQUID(superconduction quantum interference device, Quantum Design사)를 사용하여 thermal stress에 의한 자기수축이방성에서의 변화와 포화자화 보자력의 변화를 확인하였다. 각각의 시편에 대해서 4 K와 300 K에서 ± 50 Oe 외부자계에서 M-H loops를 측정하였다. 측정된 M-H loops로부터 NiFe 두께에 따라 이방성에너지, 포화자화, 보자력의 변화를 확인하였다. 또한 SQUID를 사용하여 4.2 K~300 K로 온도를 변화시키며 외부자계 50 Oe에서의 자화변화를 측정하여 간접적으로 두께에 따른 포화자화의 변화를 확인하였다.

SQUID 측정이 끝난 시편의 수직단면이미지를 수직단면투과전자현미경으로 확인하여 이때 완성된 시편의 두께를 확인하여 보았다. 투과전자현미경 촬영을 위한 시편은 일반적인 시편준비법[13]에 의하여 진행되었으며 최종적으로 PIPS (precision ion polishing system)를 활용하여 촬영부가 100 nm이하가 되도록 하여 촬영하였다.

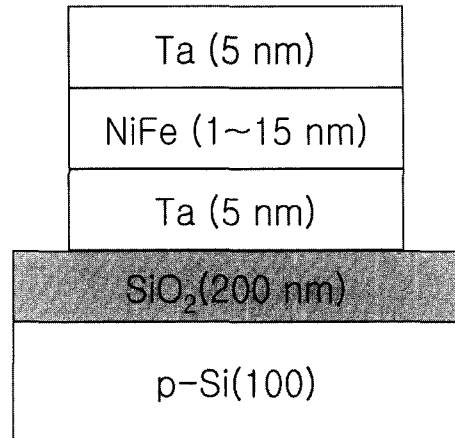


Fig. 1. Schematic illustration of Ta/NiFe/Ta structure.

III. 실험결과 및 토의

나노급 퍼말로이는 2차원적인 방향코사인을 가진다고 가정하여, 일반적인 자기탄성에너지는 cubic 결정계를 고려하면 Eq. (1)과 같이 주어진다[14].

$$E_{ME} = B_1(\alpha_1^2 e_{xx} + \alpha_2^2 e_{yy} + \alpha_3^2 e_{zz}) + B_2(\alpha_1 \alpha_2 e_{xy} + \alpha_2 \alpha_3 e_{yz} + \alpha_3 \alpha_1 e_{zx}) \quad (1)$$

여기서 e_{ij} 는 각 방향의 스트레인 텐서이고 B_1, B_2 는 2차원적 자기탄성 계수, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ 는 스트레스와 자화방향과의 방향 코사인이다. 이때, 온도변화에 의해 생기는 열 스트레인을 e_0 라고 하면, Eq.(2)로 표현된다.

$$e_0 = \alpha E \Delta T \quad (2)$$

여기서 α 는 열팽창계수이며, E 는 Youngs' modulus ΔT 는 측정온도의 차이(4-330 = -326 K)를 나타낸다.

2차원 스트레인 텐서 e_{ij} 는 Eq. (3)과 같이 가정하였다. 이때, 결정방향에 따른 이방성 수축율을 $k(k > 1)$ 이라고 하면,

$$e_{ij} = e_0 \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & k \end{bmatrix} \quad (3)$$

Eq. (3)은 Eq. (1)에 대입하고 외부자계에 의한 Zeeman 에너지를 고려하면 시스템의 전체에너지는 Eq. (4)로 표현된다.

$$E_{total} = B_1 e_0 (\cos^2 \phi + k \sin^2 \phi) + \mu_0 M_s H_{ex} \cos \phi \quad (4)$$

여기서 μ_0 는 Bohr magnetron 이고, H_{ex} 는 외부자계이다. SQUID에서 측정된 M-H loop가 Eq. (4)의 에너지를 평형상

태에서 측정된다고 하면 $\frac{\partial E_{total}}{\partial \phi} = 0$ 을 만족한다. 이러한 관

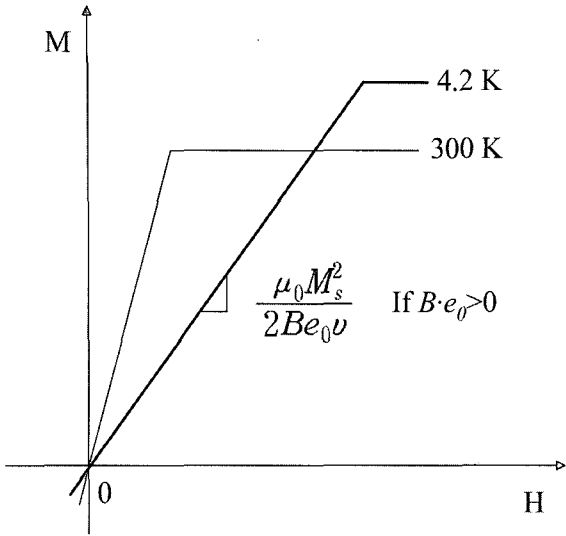


Fig. 2. Schematic illustration of M-H loops.

계로부터 Eq.(5)가 도출된다.

$$M = \frac{\mu_0 M_s^2}{2B_1 e_0 \nu} H \quad (5)$$

이때 $\nu = k - 1$ 이고, Eq. (5)와 같이 SQUID에서 측정된 자화 곡선의 기울기가 B_1 의 정보를 가지고 있으며 Fig. 2에 나타난 바와 같이 상온에서 저온으로 2차원적인 수축 스트레인(-)이 발생하면 선형적인 변화가 있다고 예상된다.

특히 $B \cdot e_0 > 0$ 인 경우 3 nm 두께의 퍼말로이 박막부터 기울기가 변화하여 두께가 더 얇아질수록 이러한 변화가 커질 수 있다. 이는 앞에서 설명한 것과 같이 고차원적인 수축응력이 생기면 NiFe에서 5 nm 이상의 벌크상태에서는 예상했던 바와 같이 $B_{\text{bulk}} = 0$ (자기탄성효과가 없는)인 성질을 가지다가 3 nm 이하의 두께에서는 표면효과의 극대화로 B_{surf} 가 음의 값을 가지며 점점 증가하는 현상을 보일 수 있다[15].

Fig. 3 에는 SQUID로 ± 50 Oe에서 실제 측정한 M-H loops를 나타내었다. (a)는 NiFe가 2 nm인 경우 온도가 낮아지면 포화자화가 커지는 현상을 볼 수 있다. 또한 4.2 K에서 300 K에 비해 앞서 예상하는 바와 같이 기울기가 줄어들어 자기이방성의 증가한 것을 확인할 수 있다. (b)의 경우에는 15 nm의 두꺼운 박막에서의 M-H loops를 확인할 수 있는데, 이때의 magnetic dead layer가 1.5 nm이라고 하더라도 10 nm가 넘는 유효 두께로 인해 자기 이방성에 큰 변화가 발견되지 않음을 확인하였다.

한편 Fig. 3에서 보는 바와 같이 2 nm의 경우에는 포화자화의 증가가 보이고 있지만 15 nm에서는 포화자화의 변화가 없음을 확인할 수 있었다. 또한 모든 경우 온도가 낮아지면서 보자력이 증가하는 현상을 확인할 수 있었는데, 보자력의

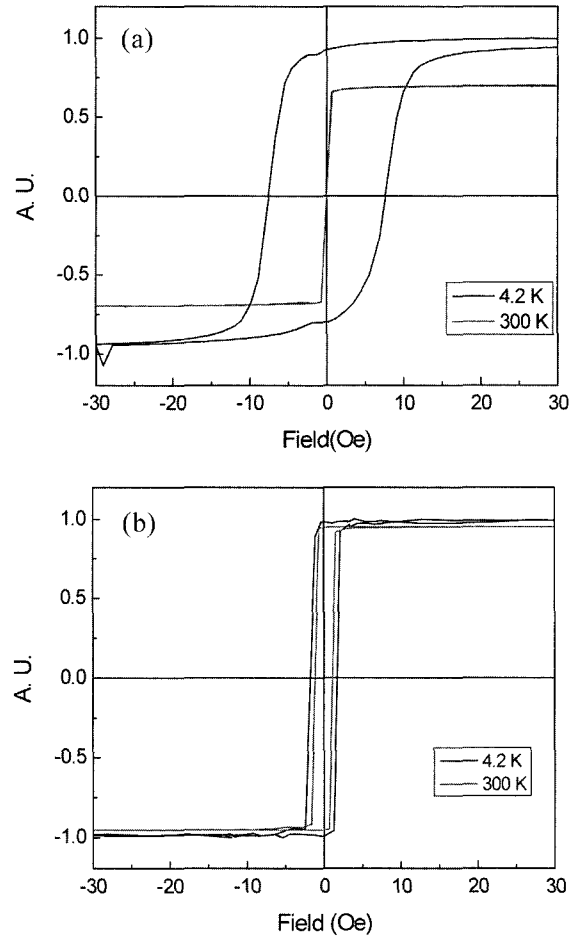


Fig. 3. M-H loops of (a) Ta/NiFe(2 nm)/Ta and (b) Ta/NiFe(15 nm)/Ta, at 300 K and 4.2 K.

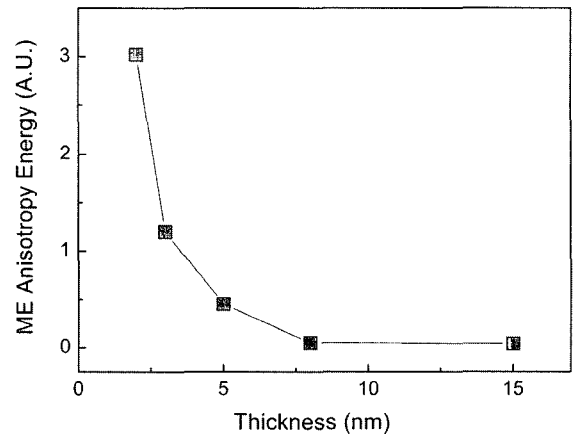


Fig. 4. plot of Anisotropy energy change with NiFe thicknesses.

증가는 온도가 낮아지면서 외부 응력으로 인해 자기회전이 보다 어려워지기 때문이라고 생각된다[16].

특히 NiFe의 두께가 1 nm의 경우에는 SQUID로 측정시 시편의 Si 기판만의 반자성만 측정되었는데, 이것을 NiFe의

Ta과의 계면혼합에 의해 magnetic dead layer가 상하부 각각 0.5~0.7 nm으로[9] 실제 유효두께가 0이 되어 측정이 불가능하다고 판단되었다. Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이 두께가 3 nm 이하가 되면 NiFe의 자기이방성 에너지는 0이 아닌 음(-)의 값을 갖게 되는 현상을 확인하였다.

Fig. 4에는 SQUID로부터 측정된 결과와 Néel Model을 적용하여 $B_{eff} = B_{bulk} + B_{surf}/t$ 로부터 B_{surf} 를 추정하여 보았다. NiFe의 경우 $B_{bulk} = 0$ 으로 가정하여 외삽하면 B_{surf} 는 $-3 \times 10^{-7} \text{ J/m}^2$ 임을 알 수 있었다. 예상된 B_{surf} 는 Song등[6]이 SMOKE(surface magneto-optic Kerr effect)를 이용하여 자기탄성 에너지등을 측정된 결과와 비교하여 크기가 1/100 정도로 작은 특징이 있다. 이러한 오차의 원인은 전술한 실험의 기판이 Ag, Cu로 계면혼합이 잘 일어나서 계면에 의한 에너지가 클 수 있는 점, 그리고 계면혼합에 의한 dead layer가 외삽에 고려되지 않았으며, 퍼말로이의 조성이 1% 정도 다른 점 등이 있다.

그럼에도 불구하고 본 실험은 두께가 얇아지면서 계면 반응이 적은 Ta 기판위에서도 계면효과를 무시할 수 없으며, 따라서 $B_{bulk} = 0$ 인 벌크성질과는 달리 B_{surf} 가 음의 성질을 가져 두께가 수 nm로 얇아지면 이러한 자기탄성 에너지가 변화하며 MRAM과 같은 나노급 박막에서는 이러한 현상을 상쇄할 방안이 필요함을 알 수 있었다.

Fig. 5에는 SQUID로 4.2 K에서 330 K의 범위에서 NiFe의 두께가 3 nm 경우와 15 nm의 경우 포화자화(M_s)의 변화를 살펴보았다. 두께가 얇은 시편에서 감소량이 큰 이유는 두께가 얇을수록 온도 의존성이 커지기 때문으로 예상되었다. O'Handly에 의하면[14] 두께가 얇아질수록 대부분의 스핀 전자밀도계산에 근거하여 M_s 가 증가하고 따라서 Curie 온도도 증가할 것이 예상되었다. 따라서 NiFe가 15 nm 때보다는 NiFe가 3 nm 온도가 증가함에 따라 M/M_s 가 작을 것이 예상되었으나 측정값은 반대의 결과를 보이고 있다. 이는 실험시

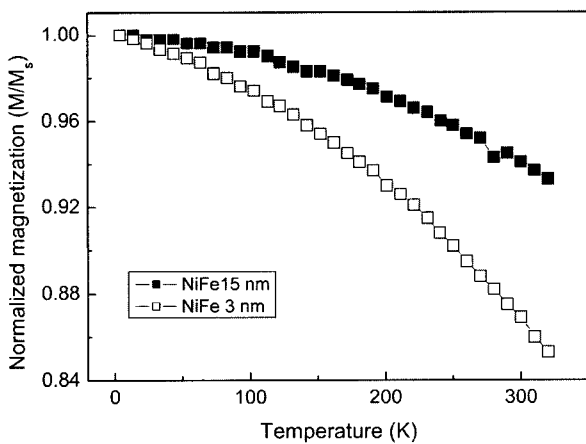


Fig. 5. Magnetization of structure Ta/NiFe/Ta with SQUID.

오차일수도 있으나 두께가 3 nm 이하의 경우 계면혼합에 의한 dead layer 발생에 의해 dangling band가 증가하여 현실적으로는 이론과 달리 M_s 의 감소가 얇은 박막에서 있을 수 있다는 예상도 가능하였다.

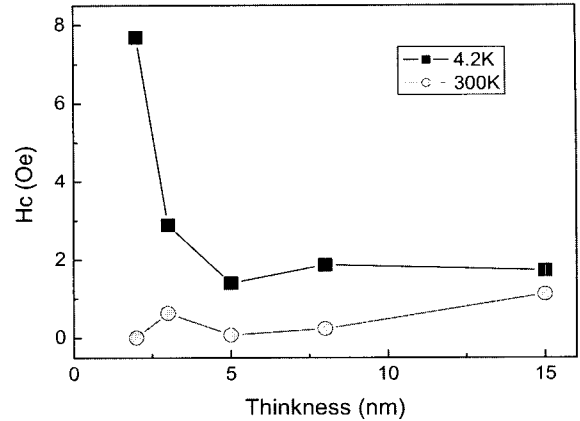


Fig. 6. Coercivity of structure Ta/NiFe/Ta at 4.2 K, 300 K.

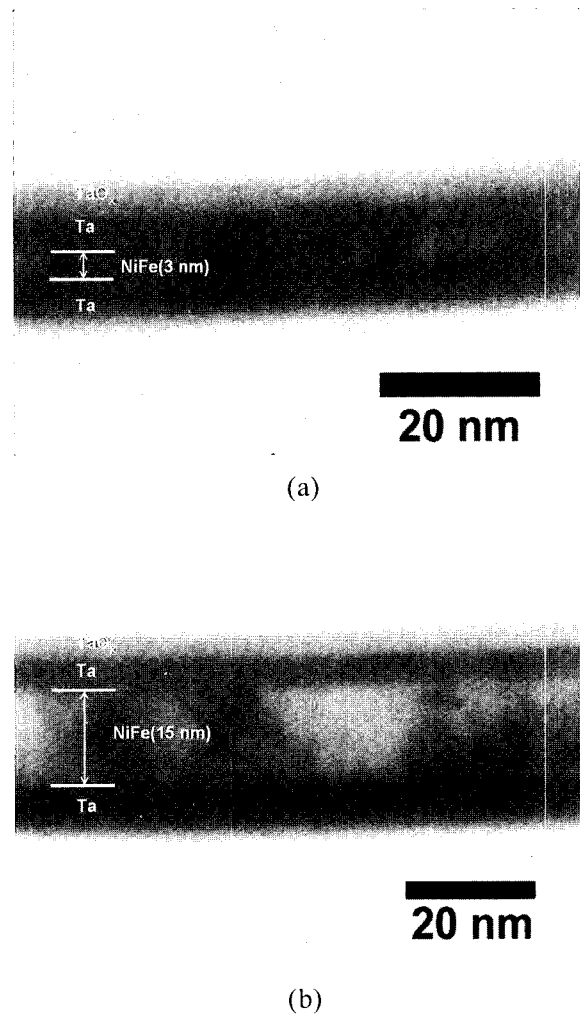


Fig. 7. Cross-sectional TEM images of (a) Ta(5 nm)/NiFe(3 nm)/Ta(5 nm), and (b) Ta(5 nm)/NiFe(15 nm)/Ta(5 nm).

Fig. 6에는 SQUID로 측정된 M-H loops로부터 4.2 K와 300 K일 때의 보자력 변화를 보여준다. 4.2 K일 때는 5 nm보다 작아지면서 급격히 보자력의 상승을 보여주고 있다. 이러한 현상은 자기 이방성의 증가로 인하여 스핀회전이 상대적으로 용이해지지 않음에 기인한 것으로 판단된다. 보자력은 MTJ(magnetic tunneling junction)와 같은 소자에서는 보자력이 작을수록 유리하지만 3 nm 이하의 소자에서는 보자력을 일정하게 유지하는 기술이 필요하다고 생각되었다.

TEM을 사용한 수직단면이미지를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7(a)는 Ta/NiFe(3 nm)/Ta의 수직단면으로 하부의 SiO₂위에 Ta이 목표한 두께인 5 nm으로 균일하게 적층되었고 그 위에 3 nm을 목표로 NiFe를 증착하였지만 계면혼합에 의한 효과로 인해 약 2.5 nm 정도 NiFe가 확인되었다. 상부의 Ta은 5 nm을 목표로 증착하였지만 약 2 nm 정도가 대기 중의 산소와 반응하여 TaO_x를 형성하여 하부의 NiFe를 안정하게 보호하고 있다. Fig. 7(b)는 Ta/NiFe(15 nm)/Ta의 경우를 나타내고 있다. 증착된 NiFe는 목표한 15 nm 보다 조금 작게 측정되었고, Ta과 NiFe의 계면부분에서 약 1 nm 정도의 혼합된 모습을 확인할 수 있었다.

IV. 결 론

나노급 NiFe의 자기적 특성과 미세구조를 살펴본 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 제작된 Ta/NiFe/Ta의 적층구조로부터 NiFe는 두께가 5 nm이상에서는 벌크상태에서와 같이 자기 이방성이 0으로 나타났다지만, 3 nm 이하의 두께에서는 $-3 \times 10^{-7} \text{ J/m}^2$ 으로 표현되어 두께가 얇아질수록 외부 스트레스에 의한 이방성에너지의 변화가 커질 수 있었다.

2. NiFe의 보자력도 3 nm 이하에서 급격히 증가하였고, 4.2 K 일 때의 보자력이 300 K일 때 보다 크게 되었다.

3. 미세구조를 관찰하여 NiFe와 Ta의 계면혼합효과에 의한 dead layer는 1 nm 정도임을 확인하였다.

따라서 나노급 박막에서의 자기탄성에너지, 포화자화, 보자력의 물성변화와 계면혼합 현상은 소자의 설계에서 미리 고려되어야 할 사항이다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구(과제번호 R01-2004-000-10028-0) 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] R. M. Valletta, G. Guthmiller, and G. Gorman, *J. Vac. Sci. Tech. A*, **9**(4), 2093 (1991).
- [2] M. Hanson, O. Kazakova, P. Blomqvist, R. Wappling, and B. Nilsson, *Phys. Rev. B*, **66**(14), 144419 (2002).
- [3] K. Kim, G. T. Jeong, C. W. Chun, S. J. Hwang, *Microelectronics Reliability*, **42**, 543 (2002).
- [4] M. Durlam, D. Addie, J. Akerman, B. Butcher, P. Brown, J. Chan, M. DeHerrera, B. N. Engel, B. Feil, G. Grynkewich, J. Janesky, M. Johnso, K. Kyler, J. Molla, J. Martin, K. Nagel, J. Nahas, J. Ren, N. D. Rizzo, T. Todriguez, L. Savtchenko, J. Salter, J. M. Slaughter, K. Smith, J. J. Sun, M. Lien, K. Papworth, P. Shah, W. Qin, R. Williams, L. Wise, and S. Tehrani, *IEEE International conference on Integrated Circuit Design and Technology*, **27** (2004).
- [5] O. S. Song, K. Y. Lee, *Journal of the Korean Institute of Electrical and Electronic Material Engineers*, **15**(9), 812 (2002).
- [6] O. Song, C. A. Ballentine, and R. C. O'Handley, *Appl. Phys. Lett.*, **64**(9), 2593 (1994).
- [7] D. S. Chuang, C. A. Ballentine, and R. C. O'Handley, *Phys. Rev. B*, **49**, 15084 (1994).
- [8] J. Néel, *J. Phys. Rad.* **15**, 225 (1954).
- [9] Q. Leng, H. Han, M. Mao, C. Hiner, and R. Ryan, *J. Appl. Phys.*, **87**(9), 6621 (2000).
- [10] Y. S. Jung, O. S. Song, C. S. Yoon, *Phys. Stat. Sol.(a)*, **201**(8), 1724 (2004).
- [11] R. C. Sousa, Zhongzhi Zhang, and P. P. Freitas, *J. Appl. Phys.*, **91**(10), 7700 (2002).
- [12] J. L. Leal and M. H. Kryder, *J. Appl. Phys.*, **83**(7), 3720 (1998).
- [13] D. B. Williams and C. Barry Carter, Transmission electron microscopy: a textbook for materials science, p.155, *Plenum Press, New York*, (1996).
- [14] Robert C. O'Handley, *Wiley Inter-Science*, pp. 65-273 (2000).
- [15] Y. K. Kim, T. J. Silva, *Appl. phys. Lett.*, **68**(20), 2885 (1996).
- [16] W. Casey Uhlig and Jing Shi, *J. Appl. Phys.*, **95**(11), 7031 (2004).

Evolution of Magnetic Property in Ultra Thin NiFe Films

Young soon Jung* and Oh sung Song

*Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul
90 Cheonnong-dong, Tongdaemun-gu, Seoul 130-743, Korea*

(Received 30 September 2004, in final form 15 October 2004)

We prepared ultra thin film structure of Si(100)/SiO₂(200 nm)/Ta(5 nm)/Ni₈₀Fe₂₀(1~15 nm)/Ta(5 nm) using an inductively coupled plasma(ICP) helicon sputter. Magnetic properties and cross-sectional microstructures were investigated with a superconduction quantum interference device(SQUID) and a transmission electron microscope(TEM), respectively. We report that NiFe films of sub-3 nm thickness show the $B_{\text{bulk}} = 0$ and $B_{\text{surf}} = -3 \times 10^{-7} (\text{J/m}^2)$. Moreover, Curie temperature may be lowered by decreasing thickness. Coercivity become larger as temperature decreased with 0.5 nm - thick Ta/NiFe interface intermixing. Our result implies that effective magnetic properties of magnetoelastic anisotropy, saturation magnetization, and coercivity may change abruptly in nano-thick films. Thus we should consider those abrupt changes in designing nano-devices such as MRAM applications.

Key words : NiFe, magnetoelastic anisotropy, coercivity, thermal stress, SQUID