

## 내열 내식용 Cr-Al반강자성계 스핀밸브막의 거대자기저항 효과

김병수 · 이성훈 · 이찬규

창원대학교 공과대학 금속재료공학과  
창원시 사림동 9번지, 641-773

(1998년 10월 7일 받음, 1998년 11월 30일 최종수정본 받음)

반강자성 Cr<sub>86</sub>Al<sub>14</sub>계 스핀밸브막의 자기적특성과 내열 내식성에 대해 연구하였다. Cr<sub>86</sub>Al<sub>14</sub>스핀밸브막의 자기적성질은 강자성층, 자성층 및 비자성층두께에 의존하였으며, glass / Cr<sub>86</sub>Al<sub>14</sub>(600Å) / Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>(50Å) / Cu(40Å) / Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub>(40Å) 구조에서의 교환결합자장(H<sub>ex</sub>)은 20 Oe, 자기저항비(MR ratio (%))는 2 %를 나타내었다. Cr<sub>86</sub>Al<sub>14</sub> 및 Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub> 스핀밸브막은 annealing온도가 증가함에 따라 모두 H<sub>ex</sub> 및 MR비가 감소하는 경향을 나타냈으나 FeMn막에 비해 CrAl막이 우수하여, FeMn막은 150 °C, CrAl막은 250 °C에서 H<sub>ex</sub> 및 MR비값을 상실하였다. 또한 가혹한 환경에서의 스핀밸브막의 부식저항성을 평가하고자 35 °C, 90 % 습도상태의 챔버내에서 H<sub>ex</sub>와 MR비값의 변화를 관찰한 결과 CrAl막의 경우에는 H<sub>ex</sub> 및 MR비 값이 시간이 경과해도 변하지 않았으나, FeMn막은 15일정도 경과하자 거의 상실하는 결과를 나타냈다. SEM관찰결과 FeMn막은 pitting이 나타났으며 15일정도 경과후에는 박리가 발생하였다.

### I. 서 론

자기기록장치는 주로 자기적으로 안정된 Disk장치, 기기의 소형화 및 저장능력의 증가라는 요구에 부응하면서 비약적인 발전을 이루어 왔으며 이방성 자기센서의 발전에서부터 거대자기저항 스핀밸브센서등에 관한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.

최근까지 활발히 연구되는 스핀밸브막은 NiO, CoO 등의 산화물 반강자성체와 Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>반강자성체로 구성되어 있다. 특히 Ni<sub>81</sub>Fe<sub>19</sub> / Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>구조에 대해서는 1988년 이후 끊임없이 연구된 분야이며, 상업적인 응용에 있어서도 많은 관심이 모아지고 있다[1].

스핀밸브막을 MR소자로 응용하기 위해서는 반강자성체의 내환경성의 특성이 우수해야 한다. 즉 MR소자의 동작온도인 80~100 °C에서의 반강자성체의 내식성, 내열성 및 높은 Neel온도등의 특성이 요구되어진다. 그러나 FeMn을 반강자성체로 사용하는 경우 1~2 %/Oe의 높은 자장감도(field sensitivity)와 높은 자기저항비등 많은 장점에도 불구하고 화학적안정성의 결여 및 구조적 불안정성등의 이유로 안정된 자기적성질을 유지할 수 없는 큰 단점이 있다[2, 3].

그러므로 본 연구에서는 열적안정성 및 가혹한 환경에 대한 저항성이 우수한 CrAl을 반강자성층으로 하는 스핀밸브구조를 제조하여 CrAl과 결합한 자성층의 교환결합자장(H<sub>ex</sub>)의 반강자성층, 자성층, 비자성층 두께

의존성 및 결정배향성과의 관계에 대해 고찰하였으며, 특히 가혹한 환경 및 annealing온도에 따른 스핀밸브막의 자기적특성변화도 관찰하였다.

### II. 실험방법

반강자성층으로는 Cr(99.99 %)과 Al(99.99 %)을 합금 용해하여 chip상태로 가공후 Cr타겟위에 놓아 DC-마그네트론 스퍼터한 Cr<sub>86</sub>Al<sub>14</sub>조성의 합금을 사용하였다. 열적안정성 및 가혹한 환경에서의 저항성 평가를 위한 비교시료로서 Fe<sub>50</sub>Mn<sub>50</sub>을 사용하였다. 박막증착시 초기진공도는 5.0 × 10<sup>-7</sup> Torr, 아르곤가스압은 2.0~3.0 mTorr이었으며, 기판은 coming glass 7059를 사용하였다. 시편 증착시 강자성박막의 자기이방성을 유도하기 위해 시편에 320 Oe의 자장을 가하면서 증착하였다. 스핀밸브막의 교환결합자장(H<sub>ex</sub>)은 박막용시료진동형자력계(VSM : KHVS-100)을 이용하여 상온에서 300 Oe의 자장을 가하면서 측정된 M-H곡선상에서 구하였으며, 자기저항은 4-Point Probe MR장비를 이용하여 측정하였다. 교환결합의 결정구조는 XRD를 통해 분석하였다.

### III. 실험결과 및 고찰

#### 2.1 CrAl스핀밸브막의 자기적특성

반강자성체를 이용한 스핀밸브구조에서 두드러진

현상은 자기이력곡선의 중심이동현상과 자기저항곡선의 스텝모양의 유도라고 할 수 있다. 이러한 현상은 반강자성층과 강자성층계면에서 일어나는 교환결합의 발생에 의한 것으로 교환결합력의 세기( $H_{ex}$ )에 미치는 반강자성층, 자성층 및 Cu층 두께의 영향에 대해 조사했다.

Fig. 1은 반강자성 CrAl층 두께에 따른  $H_{ex}$ 의 변화를 나타낸 것이다. CrAl층이 아주 얇은 경우에는( $t < 400 \text{ \AA}$ ) 막의 두께가 너무 얇아 CrAl 층이 반강자성적으로 제대로 정렬되지 못한 것을 알 수 있으며 이로 인해 CrAl의 반강자성이 나타나지 못하고 NiFe와 교환결합을 이루지 못해  $H_{ex}$ 가 10 Oe 미만의 낮은 값을 나타내

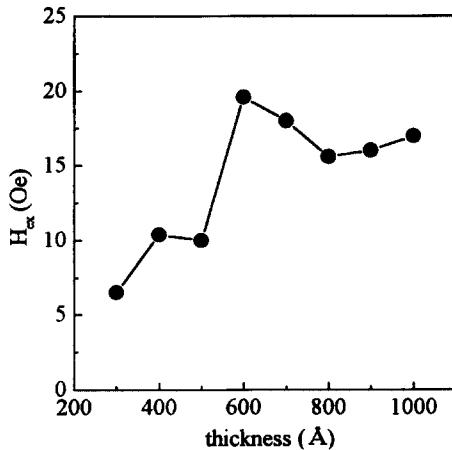


Fig. 1. Variation of  $H_{ex}$  with anti-ferromagnetic layer thickness in glass/CrAl( $t \text{ \AA}$ )/NiFe(40 Å)/Cu(40 Å)/NiFe(40 Å) spin valves.

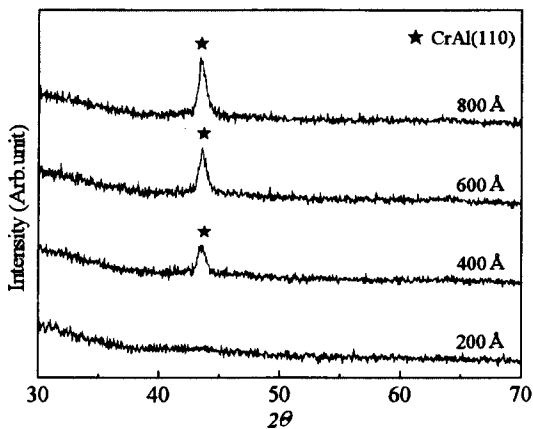


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of glass/CrAl( $t \text{ \AA}$ )/NiFe(40 Å)/Cu(40 Å)/NiFe(40 Å) spin valves.

었다.

Fig. 2는 Cr-Al스핀밸브막의 반강자성층 두께에 따른 XRD pattern을 나타낸 것이다. 반강자성층 두께가 증가할수록 결정성장의 우선방위인 CrAl(110)의 peak 강도가 증가함을 알 수 있다. Feng등[4]에 의하면 막성장 초기에는 섬상구조(island structure)를 이루며 막성장 과정동안 막의 형상 및 배향이 계 전체 에너지를 낮추는 방향으로 형성한다. 즉 CrAl결정구조는 체심입방구조(BCC)이고 (110)면이 가장 낮은 표면에너지를 지니는 closed-packing면이므로 (110)배향을 띄게 되는 것이다.

따라서 교환결합력은 이러한 섬상구조의 막들이 연결막을 형성하는 막두께에 가까워짐에 따라 점차 증가

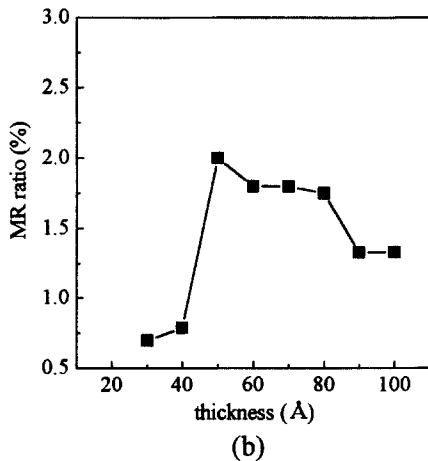
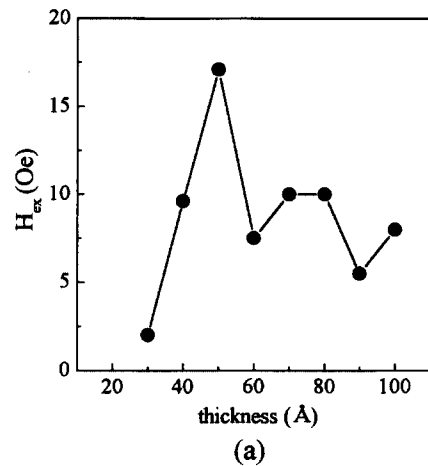


Fig. 3. Variation of  $H_{ex}$  and MR ratio (%) with pinned layer thickness in glass/CrAl(600 Å)/NiFe( $t \text{ \AA}$ )/Cu(40 Å)/NiFe(40 Å) spin valves.

하며 연결된 막을 형성한 후 점차 감소한다. 이는 막성장 초기에는 결합층(Pinned NiFe)인  $Ni_{81}Fe_{19}$ 와 교환결합에 유효한 결합면적이 섬 성장과 함께 증가하여 (110)배향성이 향상된다.

이때 계면의 산란은 기판과의 misfit 및 섬끼리의 접촉에 의해 생성되는 변형등의 구조결합에 의해 크게된다. 따라서 600 Å 이상의 막두께에서는 구조결합의 완화와 함께 양호한 결정성이 얻어지기 때문에 계면에서의 산란이 감소하기 때문으로 생각된다[5]. 따라서 교환결합이 안정하게 나타나는 조건은 CrAl이 600 Å 정도의 층두께이므로 본 연구에서는 CrAl층의 두께를 600 Å으로 결정하였다.

Fig. 3은 glass/CrAl(600 Å)/NiFe( $t$ Å)/Cu(40Å)/NiFe(40Å)의 박막구조에서 반강자성체와 결합하고 있는 결합층(Pinned NiFe)의 두께에 따른  $H_{ex}$ , MR비의 변화를 나타낸 것이다. 결합층(Pinned NiFe)의 두께가 20 Å이하에서는  $H_{ex}$  및 MR비가 거의 나타나지 않았으나 결합층(Pinned NiFe)의 두께가 두꺼워짐에 따라 점차 증가하여 50 Å에서는  $H_{ex}$ 는 20 Oe, MR비는 최대 2%를 나타내었으며 그 이상의 층두께에서는 점차

감소하는 경향을 나타내었다. NiFe층이 20 Å이하인 경우에는 자성층의 두께가 너무 얇아 균일한 증착이 이루어지지 않았고, 스퍼터시 Cu와 Ni는 상온에서도 Cu-Ni전율고용체를 형성하므로 결합층(Pinned NiFe)이 제대로 자기적인 정렬을 하지 못하여 자기저항비가 낮게 나타나며, 적정두께 이상에서는 전도전자가 비자성층을 통과하여 자유층(Free NiFe)으로 전도되는 확률이 적어지므로 서로 반평행한 자기적정렬을 만날 기회가 감소하기 때문이다.

Fig. 4의 M-H곡선상에 알 수 있듯이 자성층의 두께가 얇은 경우( $t < 30$  Å) 단일한 자성층에 의한 자화거동을 보이는 것으로 보아 20 Å 정도의 층두께에서는 반강자성층인 CrAl과 결합층(Pinned NiFe)인 NiFe간의 교환결합력이 발생하지 않음을 알 수 있다.

Fig. 5는 glass/CrAl(600 Å)/NiFe(50 Å)/Cu( $t$ Å)/NiFe(40 Å)의 박막구조에서 비자성층두께에 따른 자기저항비의 변화를 나타낸 것이다. Cu층 두께가 얇은 경우( $t < 20$  Å) 낮은 자기저항비를 나타내었고 그 이상의 층 두께에서는 점차 증가하여 40 Å에서는 최대값 2%를 나타내다가 이후의 두께 증가에서는 감소하는 경향

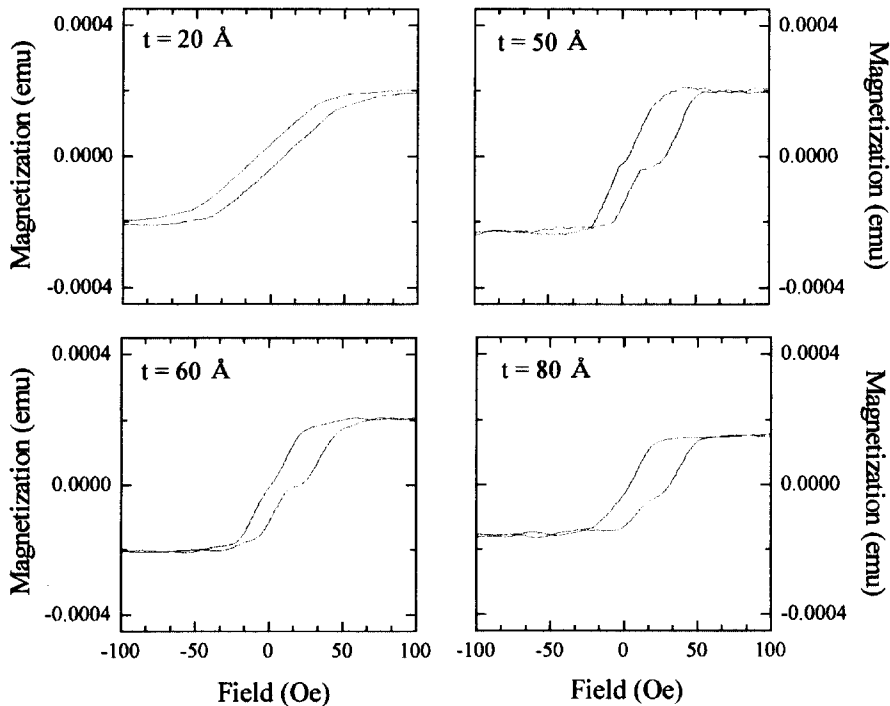


Fig. 4. Hysteresis loops with various pinned layer thickness in glass/CrAl(600 Å)/NiFe( $t$  Å)/Cu(40 Å)/NiFe(40 Å) spin valves.

을 나타내었다. Cu층 두께가 얇은 경우( $t < 20 \text{ \AA}$ ) 결합층(Pinned NiFe)과 자유층(Free NiFe)간의 교환결합력이 형성되므로 외부자장에 대해 결합층(Pinned NiFe)과 자유층(Free NiFe)의 자화방향이 동시에 회전하므로 매우 낮은 자기저항비를 나타내며 최적두께 40  $\text{\AA}$ 에서 MR 값은 2 %로 최대값을 나타내다가 그 이상의 층 두께에서는 자화배열에 따라 산란효과가 달라지는 두 자성층을 모두 통과하는 전자가 Cu층이 40  $\text{\AA}$ 일때 보다 상대적으로 감소함으로서 자기저항비가 감소하는 것으로 생각할 수 있다[6].

Fig. 6은 glass/CrAl(600  $\text{\AA}$ )/NiFe(50  $\text{\AA}$ )/Cu(40  $\text{\AA}$ )/NiFe( $t \text{ \AA}$ )의 박막구조에서 자유층(Free NiFe) 두께에

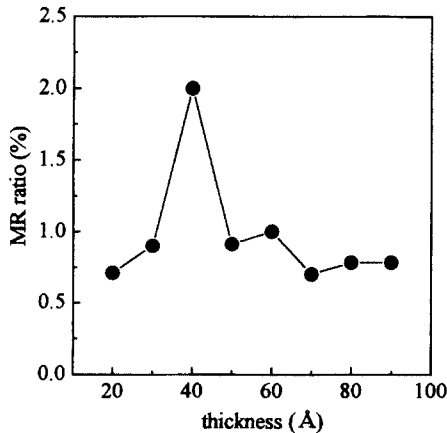


Fig. 5. Dependence of MR ratio (%) on the non-magnetic layer thickness in glass/CrAl(600  $\text{\AA}$ )/NiFe(50  $\text{\AA}$ )/Cu( $t \text{ \AA}$ )/NiFe(40  $\text{\AA}$ ) spin valves.

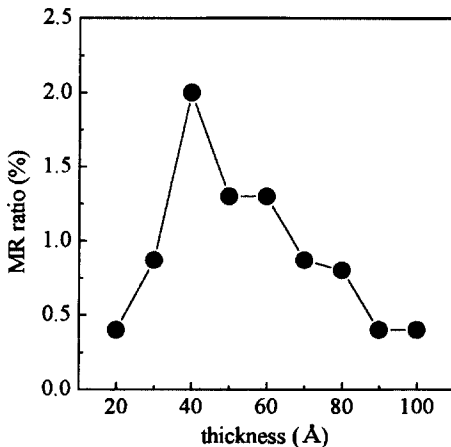


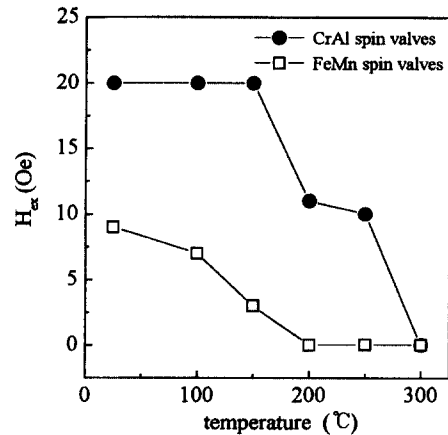
Fig. 6. Dependence of MR ratio (%) on the free layer thickness in glass/CrAl(600  $\text{\AA}$ )/NiFe(50  $\text{\AA}$ )/Cu(40  $\text{\AA}$ )/NiFe( $t \text{ \AA}$ ) spin valves.

따른 자기저항비의 변화를 나타낸 것이다. 이는 결합층(Pinned NiFe)에서처럼 자성층의 두께가 얇은 경우 균일한 자성층이 형성되지 않기 때문에 결합층(Pinned NiFe)만이 자화곡선에 기여하므로 자기저항비가 거의 나타나지 않았다.

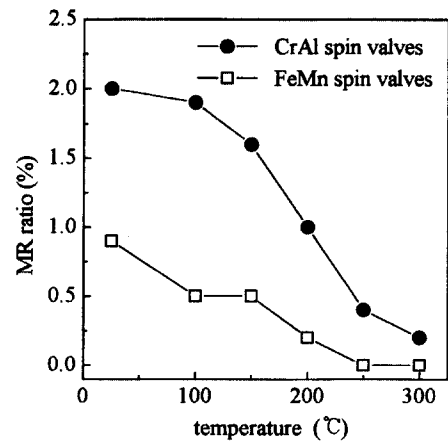
## 2.2 CrAl 스핀밸브막의 열적안정성

스핀밸브막에서 결합층(Pinned NiFe)이방성자장의 열적안정성은 자기저항헤드의 응용적인 측면과 소자의 수명예측에 있어 매우 중요하다.

따라서 본 연구에서는 glass/CrAl(600  $\text{\AA}$ )/NiFe(50  $\text{\AA}$ )/Cu(40  $\text{\AA}$ )/NiFe(40  $\text{\AA}$ )/Cu(40  $\text{\AA}$ )의 시편과 glass/FeMn(600  $\text{\AA}$ )/NiFe(50  $\text{\AA}$ )/Cu(40  $\text{\AA}$ )/NiFe(40  $\text{\AA}$ )/Cu(40  $\text{\AA}$ )인 시편을 제작한 후 annealing온도에 따른  $H_{cx}$



(a)



(b)

Fig. 7. Variation of  $H_{cx}$  and MR ratio (%) annealing temperature (°C) in CrAl and FeMn spin valves.

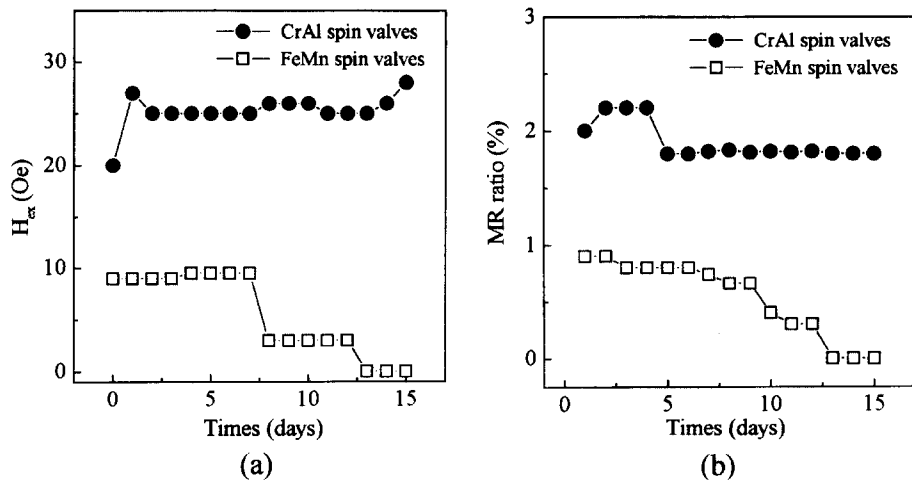


Fig. 8. Variation of  $H_{ex}$  and MR ratio (%) vs time in CrAl and FeMn spin valves.

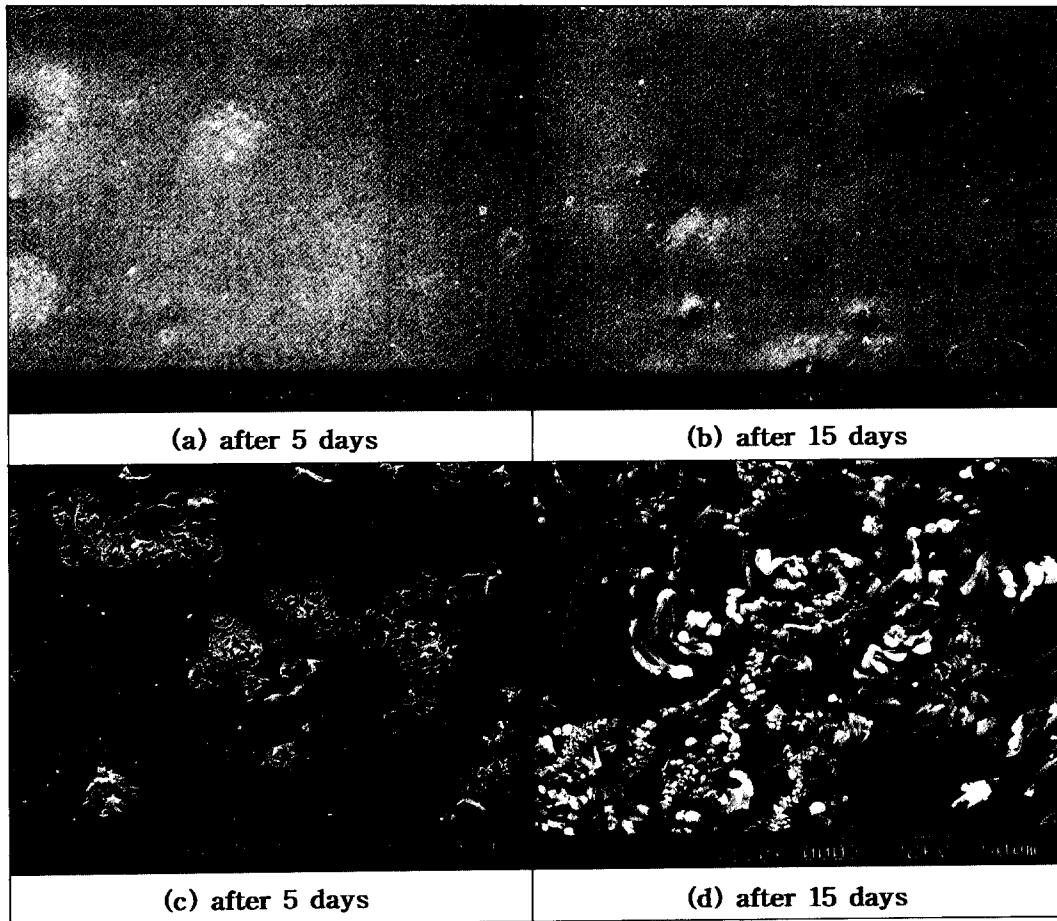


Fig. 9. SEM micrographs of CrAl and FeMn spin valves after 5 and 15 days in chamber. (a), (b) CrAl spin valves (c), (d) FeMn spin valves.

및 MR비등의 자기적특성 변화를 비교 관찰하였다.

Fig. 7은 CrAl, FeMn반강자성 스핀밸브구조의 annealing온도에 따른  $H_{ex}$  및 MR비의 변화를 나타낸 것이다. FeMn을 반강자성층으로 한 시료의 경우에는 150 °C이상 온도 구역에서는  $H_{ex}$  및 MR 비가 거의 0의 값을 가진다. 이에 반해 CrAl반강자성 스핀밸브막의 경우 250 °C정도의 온도에서 교환결합을 상실하는 결과를 보였으며, 자기저항비 또한 유사한 거동을 나타내었다. 이처럼 annealing온도에 따른  $H_{ex}$  및 MR비가 감소하는 원인은 annealing함에 따라 자성층인 NiFe와 Cu계면에서 상호확산에 의한 교환결합계면영역의 감소에 기인하는 것으로 사려된다.

FeMn의 경우 150 °C정도에서 교환결합력을 상실하는 것은 기존에 보고된 내용과 일치하는 부분이다[7]. CrAl의 blocking temperature는 약 250 °C 정도로 FeMn보다 열적으로 안정함을 알 수 있다.

### 2.3 CrAl 스핀밸브막의 내부식성.

스핀밸브구조가 실용화 되기 위해서는 소자의 열적 안정성과 가혹한 환경에 대한 저항성이 우수한 재료이어야 한다. 그러나 FeMn 스핀밸브막의 경우 capping층을 입혀도 습도가 높은 환경에서 자기적 특성에 치명적인 영향을 미친다. 따라서 CrAl스핀밸브구조와 FeMn스핀밸브구조의 다습한 환경에 대한 저항성을 비교 평가하고자 35 °C, 90 % 습도상태의 챔버내에서 시간변화에 따른  $H_{ex}$  및 MR비의 변화를 각각 관찰하였다.

Fig. 8은 CrAl과 FeMn스핀밸브구조의 시편장입시간에 시간에 따른  $H_{ex}$  및 MR비의 변화를 나타낸 것이다. 초기에  $H_{ex}$ 값의 증가는 35 °C에서 장시간 annealing 하였기 때문으로 생각된다. CrAl스핀밸브막구조의 경우 시간에 따른  $H_{ex}$  및 MR비는 거의 일정한 값을 나타내지만, FeMn스핀밸브구조의 경우 6~8일 정도의 시간이 경과하자 점차 감소하여 15일 경과후에는 거의 0값을 나타내었다.

Fig. 9는 시험도중 SEM을 이용하여 시료표면의 morphology를 관찰한 결과를 나타낸 것이다. FeMn스핀밸브구조의 경우 수일이 경과하자 육안으로 관찰이 가능한 pitting이 나타났으며, 막의 부식은 점차 중심부까지 확대되어 15일 경과후 막전체에 걸쳐 박리가 일

어났다. 이러한 결과로 미루어 CrAl스핀밸브막이 FeMn스핀밸브구조 보다 우수한 부식저항성을 지닐 수 있다.

## IV. 결 론

CrAl을 반강자성층으로 하는 스핀밸브구조에서 교환결합력의 층두께의존성과 열적안정성 및 가혹한 환경에서 자기적특성을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1)  $H_{ex}$  및 MR비등은 반강자성층, 자성층 및 비자성층 두께에 의존함을 알 수 있었으며, glass/CrAl(600 Å)/NiFe(50 Å)/Cu(40 Å)/NiFe(40 Å)박막구조에서  $H_{ex}$ 는 20 Oe, MR비는 2 %를 각각 얻었다.

2) CrAl과 FeMn을 반강자성층으로 하는 스핀밸브구조의 열적안정성 평가결과 FeMn은 annealing온도에 따라  $H_{ex}$ , MR비 등이 점차 감소하였으며, FeMn은 150 °C, CrAl은 250 °C부근에서 교환결합력 및 MR비 값을 상실하였다.

3) CrAl과 FeMn스핀밸브구조의 다습하고 가혹한 환경에 대한 내식성 평가 결과 CrAl막은 시간변화에 따라  $H_{ex}$  및 MR비등이 거의 일정하였으나, FeMn막은 수일 경과후  $H_{ex}$ , MR비등이 저하하였으며, 막전체에 걸쳐 박리가 일어났다.

## 감사의 글

본 연구는 1996년도 교육부 학술연구조성비(신소재 분야)에 의하여 연구되었음.

## 참 고 문 헌

- [1] M. J. Carey and A. E. Berkowitz, J. Appl. Phys. Lett **73**, 6892(1993).
- [2] K. Hoshino, S. Noguchi, R. Nakatani and Y. Sugita, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 1327(1994).
- [3] S. Noguchi, R. Nakatani, K. Hoshino and Y. Sugita, Jpn. J. Appl. Phys. **33**, 5734(1994).
- [4] Y. C. Feng and D. E. Loughlin, J. Appl. Phys. **83**(11), 7210(1994).
- [5] I. J. Kim, 日本東北大學校 博士學位論文 (1994).
- [6] B. Dieny, J. Magn. Mater. **136**, 335(1994).
- [7] J. Fujikata and K. Tanaka, J. Appl. Phys. **83**(11), 7210(1998).

## Giant Magnetoresistance of Antiferromagnetic Cr-Al based Multilayer Spin-Valve with Anti-Corrosion and Thermal Stability

B. S. Kim, S. H. Lee and C. H. Lee

*Department of Metallurgy and Materials Science, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea*

((Received 7 October 1998, in final form 30 November 1998))

The magnetic properties, thermal stability and anti-corrosion properties of  $\text{Cr}_{86}\text{Al}_{14}$  spin valves multilayers were studied. It was found that the magnetic properties of  $\text{Cr}_{86}\text{Al}_{14}$  spin valves depend on the thickness of antiferromagnetic, ferromagnetic and non-ferromagnetic layers. Exchange coupled field ( $H_{\text{ex}}$ ) and magnetoresistance ratio (%) showed the largest value of 20 Oe, 2 % in glass/ $\text{Cr}_{86}\text{Al}_{14}$ (600 Å)/ $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (50 Å)/Cu(40 Å)/ $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ (40 Å) spin valves. The  $H_{\text{ex}}$ , MR ratios (%) of CrAl and FeMn spin valves were decreased with increasing annealing temperatures and were lost at 150 °C, 250 °C respectively. Based on these result, it was elucidated that CrAl is more thermally stable than FeMn. It was also shown that there was no change of  $H_{\text{ex}}$ , MR ratios in CrAl, while FeMn was changed and lost 15 days later in corrosion resistance test under 35 °C, 90 % humidity condition. FeMn was found to be pitted and peeled off 15 days later by SEM micrographic analysis.