

## MgO(100) 기판 위에 증착된 Ag/CoFeB 박막의 스퍼터링 조건에 따른 미세성장구조 변화 연구

전보건 · 정종율 \*

충남대학교 재료공학과, 녹색에너지기술 전문대학원, 대전광역시 유성구 궁동 220, 305-764

Hirokazu Takahashi · Masakiyo Tsunoda · Migaku Takahashi

Department of Electronic Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579, Japan

(2011년 9월 14일 받음, 2011년 10월 22일 최종수정본 받음, 2011년 11월 10일 게재확정)

본 연구에서는 DC 마그네트론 스퍼터링을 이용해 MgO 단결정 기판 위에 성장된 Ag/CoFeB 박막의 스퍼터링 조건에 따른 박막 미세구조의 변화를 연구하였다. Ag 박막의 결정성 및 표면 거칠기는 인가전력(sputtering power) 및 증착온도의 변화에 따라 증착온도가 증가하는 경우 (200) 방향의 결정성이 향상되는 것을 확인하였으며, 인가전력이 증가되는 경우 표면 거칠기가 감소하는 것을 확인하였다. 또한 고분해능 TEM(transmission electron microscopy) 및 XRR(X-ray reflectivity) 측정을 통해 MgO 기판 위 Ag층의 커쌍기 성장 및 MgO 기판과 Ag층 사이에 산화층에 해당하는 계면층이 존재하는 것을 알 수 있었으며, 증착온도의 증가에 따른 Ag의 섬상구조 형성 및 intermixing 효과에 의한 Ag/CoFeB 계면층의 변화 및 자기적 특성의 변화를 연구하였다.

**주제어** : Ag/CoFeB 박막, MgO, 커쌍기 성장, DC magnetron sputtering, X-ray 반사율

### I. 서 론

상온에서 고자기저항비를 갖는 터널링 자기저항(tunneling magnetoresistance, TMR) 소자의 개발은 자기저항 메모리(magnetoresistive random access memory, MRAM)와 고밀도 자기헤드 센서 등으로서의 응용 가능성이 높기 때문에 터널링 자기저항비의 향상에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1, 2]. 2000년도 이후에 개발된 터널링 자기저항 소자는 비정질의 한계점을 가진  $Al_2O_3$ 를 절연층으로 사용한 구조에서 (001) 결정성을 가지는 MgO를 절연층으로 사용함으로써 터널링 자기저항비를 상온에서 600% 이상까지 향상시켰다[3-5]. 이러한 절연층의 발달과 더불어 최근에는 보다 더 높은 자기저항비를 확보하기 위하여 터널링 구조에서 분리된 상태에 각각 존재하는 양자화된 전자들의 에너지 준위가 서로 일치할 때 전자의 흐름이 급격히 증가되는 공명 터널링 현상(resonant tunneling effect)을 이용한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 공명 터널링 현상을 관측하기 위해서는 양자 우물과 같은 터널링 구조가 필요하며 이러한 구조를 만들기 위해 2개의 절연층을 삽입한 모델, 절연층을 사이에 두고 비자성 금속층을 대칭적으로 삽입한 모델 등 인위적으로 양자 우물 구조를 생성하여 공명 터널링의 생성을 조사하는 연구가

이루어지고 있다[6-8]. 최근 비자성금속인 Ag를 MTJ(magnetic tunnel junction) 구조 내 삽입층으로 이용한 구조에서 공명 터널링 효과에 의해 2000% 이상의 자기저항비와 음의 자기저항비를 가질 수 있다는 계산 결과가 보고되었으며, 이를 통해 비자성 금속층인 Ag에 의한 포텐셜 장벽의 생성으로 Ag층 안에서 분리된 에너지 상태에 의해 공명 증폭이 일어나게 되며 Ag층의 두께에 의존하여 터널링 자기저항비의 크기와 부호가 변한다는 것이 확인되었다[9]. 이는 절연층과 접한 Ag층의 두께를 조절함으로써 자기저항비의 크기와 부호를 조절할 수 있음을 나타낸다. 하지만 Ag를 삽입한 MTJ 구조에서 공명 터널링 현상의 실험적 관측을 위해서는 절연층인 MgO 층과 Ag층의 커쌍기(epitaxial) 성장을 통한 (001) 결정면으로의 결정 성장이 중요하며, 또한 Ag층의 두께가 수 nm 이하 영역에서의 표면거칠기 즉 평탄도의 제어가 중요하다. MgO/Ag는 공명터널링현상응용 뿐만 아니라 구조적으로 3% 정도의 작은 격자 불일치를 가지며 7.7 eV의 큰 밴드갭 에너지를 가지고 있어 두 물질 사이에서의 밴드 off-set이 크기 때문에 나노전자공학에서의 활용을 기대할 수 있는 구조이기도 하다[10]. 본 연구에서는 DC 마그네트론 스퍼터링 방법을 사용하여 MgO(001) 기판 위에 성장된 Ag/CoFeB 박막의 증착 인가전력 및 증착온도 등의 스퍼터링 조건에 따른 MgO/Ag/CoFeB 박막의 미세구조 및 MgO/Ag, Ag/CoFeB의 계면구조 변화와 CoFeB 박막의 자기적 특성의

\*Tel: (042) 821-6633, E-mail: jrjeong@cnu.ac.kr

변화를 연구하였다.

## II. 실험방법

본 연구에서 Ag/CoFeB 박막은  $4.0 \times 10^{-7}$  torr 이하의 진공도를 갖는 스퍼터링 장비를 사용하였다. 타겟의 직경은 2 inch이며 기판은 단결정 MgO(001) 기판을 사용하였다. 먼저 기판을  $1.2 \times 1.2$  cm<sup>2</sup>의 크기로 절단하고 표면의 유기물 등의 이물질질을 제거하기 위해 아세톤과 에탄올에 초음파로 세척 후 에탄올 증기로 마무리하였다. 시료의 구조는 MgO(100) 기판 위에 Ag(5 nm)/CoFeB(5 nm)를 증착하였다. 증착하기 전에 스퍼터링 챔버 안에서 기판의 이물질 제거를 위해 건식 식각(dry etching)을 5분간 시행하였다. 증착온도에 따른 Ag 박막의 특성 변화를 확인하기 위해 Ag를 증착하기 전에 MgO 기판을 15분 동안 가열한 뒤 온도를 유지해 주면서 Ag를 증착한 이후에 1시간 이상의 냉각 시간을 가져 기판의 온도를 50 °C 이하로 냉각한 후 CoFeB를 마지막에 증착하였다. Ar 압력 50 mPa, 인가전력 20 W에서 Ag의 증착속도는 0.047 nm/s이었다. 제작된 시료는 기판 위에 성장된 Ag의 결정성 분석을 위하여 X-선 회절실험(X-ray diffraction; XRD)를 하였고 표면 거칠기 측정을 위해서 AFM(atomic force microscopy)과 박막의 정확한 두께와 거칠기를 측정하기 위해 XRR(X-ray reflectivity)를 사용하였다. 또한 고분해능 TEM(transmission electron microscopy) 장비를 사용하여 시료의 미세구조를 확인하였다.

## III. 실험결과 및 고찰

본 연구에서는 Ag의 증착조건에 따른 박막구조의 변화를 연구하기 위해 증착온도와 인가전력(sputtering power)을 변화시키며 시료를 제작하였다. 스퍼터링 압력은 50 mPa로 고정하였으며, 증착온도는 상온에서부터 MTJ(magnetic tunnel junction) 공정에서 MgO 절연층의 열처리 온도인 360 °C까지, 인가전력은 20 W에서 70 W까지 변화하였다[11]. Fig. 1은 Ag의 증착온도가 상온, 360 °C일 때 인가전력을 각각 20 W, 40 W, 70 W으로 변화시키면서 증착한 시료의 XRD 패턴을 보인다. 본 연구에서는 XRD 측정 시 5 nm 두께의 얇은 박막에서 Ag의 수직 방향 결정성을 관측할 수 있는 in-plane XRD를 사용하였다. Fig. 1(a)에 나타난 바와 같이 상온에서 증착한 시료의 경우 Ag의 인가전력이 증가할수록 Ag(200) 결정성이 감소하는 경향을 확인할 수 있다. 그러나 Fig. 1(b)에 나타난 바와 같이 상온에서의 경우와 반대로 360 °C에서 제작된 시료의 경우 인가전력이 증가될수록 Ag의 결정성이 좋아지는 것을 확인할 수 있다. 또한 Fig. 1(a)와 1(b)를 비

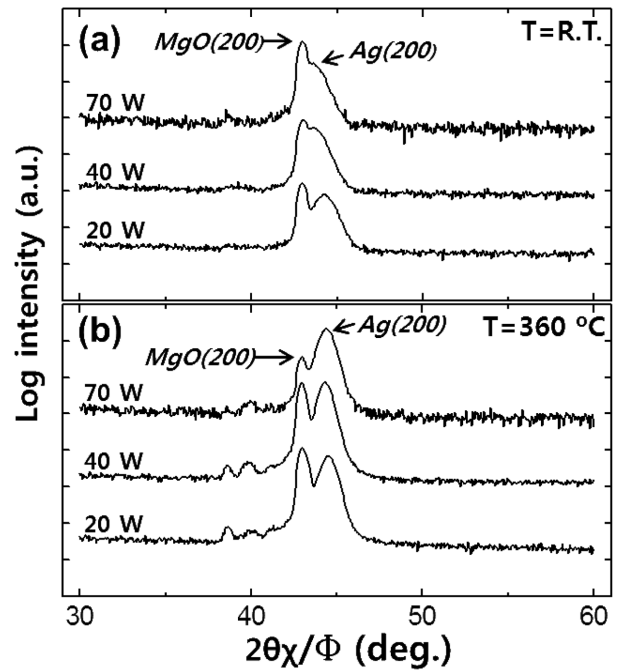


Fig. 1. In-plane X-ray diffraction patterns of Ag/CoFeB thin films on MgO substrate prepared at (a) room temperature and (b) high temperature (360 °C) for various sputtering power.

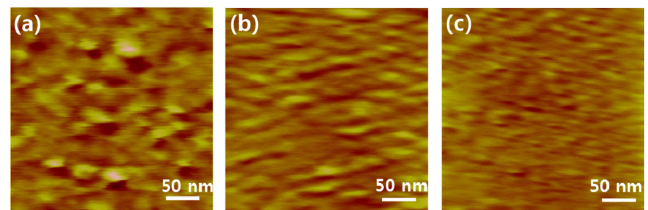


Fig. 2. (Color online) AFM images of MgO/Ag/CoFeB thin films prepared at various sputtering powers.

교해보면 전체적인 XRD 피크의 강도가 상온에서 증착된 시료에 비해 기판 피크대비 큰 것을 알 수 있으며, 이를 통해 높은 증착온도가 Ag의 결정성에 영향을 주는 것을 확인할 수 있다.

Ag의 결정성과 더불어 박막의 표면거칠기 또한 반드시 고려되어야 할 중요한 요인으로 Fig. 1에서 상대적으로 결정성이 우수한 360 °C의 증착온도로 제작된 시료의 AFM을 이용한 표면 거칠기 측정결과를 Fig. 2에 나타내었다. Ag의 인가전력이 20 W에서 40 W, 70 W로 증가될수록 각 시료의 RMS(root-mean-square) 거칠기 값은 1.2 nm, 1 nm 그리고 0.7 nm로 RMS 값이 인가전력의 증가에 따라 감소하는 경향을 AFM를 통해 확인할 수 있다. Ag의 인가전력에 따른 표면 거칠기의 감소는 인가전력의 증가에 따라 스퍼터링 된 입자의 에너지 증가 및 이에 따른 입자의 표면흡착 특성의 감소로 인해 성막시 박막의 조밀성이 증가하고 표면 거칠기가

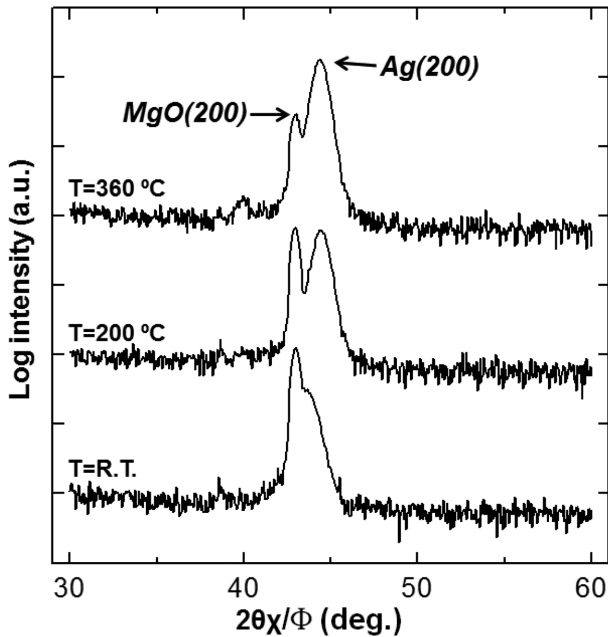


Fig. 3. In-plane X-ray diffraction patterns of MgO/Ag/CoFeB thin films prepared at various deposition temperatures.

감소하는 것으로 판단된다.

Fig. 1(b)에서 가장 좋은 결정성과 작은 표면 거칠기를 가지는 70 W에서 제작된 시료의 증착온도 변화에 따른 결정성을 자세하게 확인해 보기 위해 상온에서 360 °C까지 증착온도를 증가시키면서 만들어진 시료의 XRD 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 상온에서 제작된 시료의 경우 Ag의 (200)면의 피크가 발견되긴 하였으나 다른 시료들에 비해 상대적으로 작은 회절 강도를 나타내었다. 반면 200 °C, 360 °C의 증착온도를 사용한 시료들의 경우 상온에서 제작된 시료와 비교하여 확연히 강한 강도의 Ag (200)면의 피크를 확인할 수 있었고, 증착온도 360 °C에서 증착한 시료에서 가장 높은 강도를 나타내었다. 증착된 박막의 정확한 두께와 RMS 값의 분석을 위해 XRR 측정을 하였으며, 각각의 시료에 대한 X-ray 반사율 측정값과 시뮬레이션을 통해 계산된 값을 Fig. 4(a)에 나타내었다. X선 반사율 측정값은 점으로 표시하였으며 실선으로 표시된 항목이 곡선 적합(curve fitting) 통해 얻은 계산값이다. 시뮬레이션 영역은 계산의 용이성을 위해 임계각에서부터 시작하여  $2\theta = 7^\circ$ 까지로 설정하였다. 계산시 Fig. 4(b)와 같이 Ag층과 CoFeB층을 단층으로 고려한 모델의 경우 실험값과 일치하는 곡선적합값을 구할 수 없었으며, Fig 4(c)와 같이 각각의 층에 계면층을 추가로 고려한 두층모델을 통해서 측정값과 일치하는 곡선적합값을 얻을 수 있었다. 상온에서 증착된 시료의 경우 XRR 분석을 통해 MgO 단결정 기판과 Ag층 사이의 계면 위치에서 0.6 nm 두께의 계면층을 확인할 수 있었으며, Ag/CoFeB 계면에서는 2.6 nm의 상대적

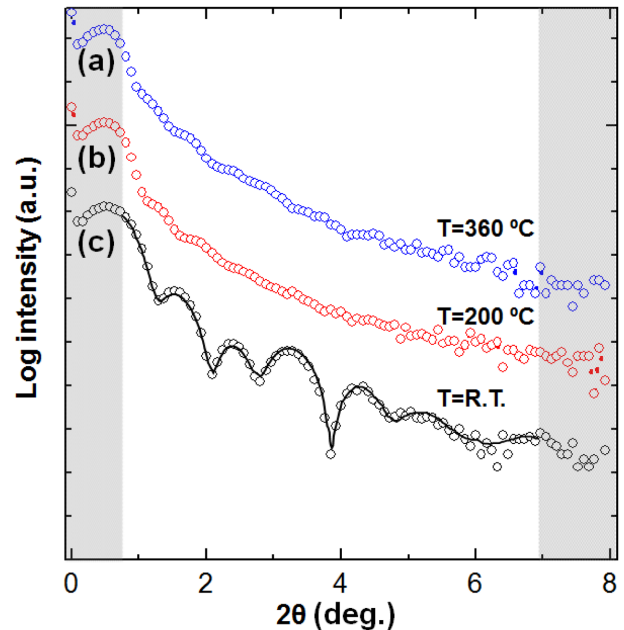


Fig. 4. (Color online) XRR measurements and simulations of MgO/Ag/CoFeB thin films prepared at various deposition temperatures.

으로 큰 계면층을 확인할 수 있었다. MgO/Ag 계면에서의 계면층의 경우 MgO 기판의 표면 거칠기가 0.1 nm 수준으로 작은 값을 갖는 것을 고려할 때 Ag의 산화에 의한 산화층의 영향으로 판단된다. XRR 분석을 통해 얻은 MgO/Ag, Ag/CoFeB, CoFeB의 계면 및 표면에서의 RMS 값은 각각 0.407 nm, 0.502 nm, 0.354 nm 이었다. 반면에 200 °C 그리고 360 °C로 증착 온도를 증가한 시료의 경우 반사율 공명의 주기나 크기 변화 등이 명확하게 측정되지 않아 시뮬레이션을 통한 계산이 불가능하였다. 하지만 전체적인 반사율의 감소의 크기와 공명의 모양 등을 통해서 시뮬레이션 된 데이터와 비교하여 예측이 가능한데 200 °C, 360 °C로 열처리된 시료의 반사율 감소의 모양이 서로 크게 다르지 않는 점과 상온에서 제작된 시료의 데이터와 비교해 전체적인 반사율의 감소 기울기가 비슷한 점을 미루어 성막시 Ag의 성장구조를 형성하려는 경향성이 강해지고, Ag와 CoFeB 층간에 부분적으로 섞이는 문제들로 인하여 반사율을 이용한 정확한 계산이 어려운 것으로 판단된다. 그러나 본 실험에서 CoFeB의 증착시 Ag층 온도가 50 °C 이하로 일정함을 고려하면, intermixing에 따른 효과는 시료들 간에 큰 변화는 없을 것으로 판단된다.

XRR 측정에서 정확한 분석이 되지 않은 360 °C에서 증착한 시료의 정확한 미세구조의 분석을 위해 TEM 측정을 실시하였다. Fig. 5는 FIB(focused ion beam)를 이용하여 제작한 시편의 TEM 이미지이며, 그림 아래에 보이는 흰색 박막층이 MgO 단결정 기판을 나타낸다. 그림에서 보는 바와 같이 MgO(100) 단결정 기판 위에서 Ag층 내의 면간 거리가

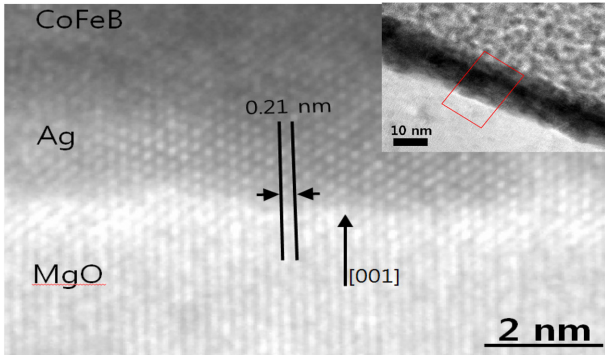


Fig. 5. (Color online) High resolution cross-section TEM image of MgO/Ag/CoFeB thin film. The inset shows the low-resolution image.

0.21 nm인 것을 확인할 수 있다. 압연구조를 형성하는 MgO 단결정 기판의 (200)면간의 면간거리는 0.21 nm이고 면심입방구조를 가지는 Ag의 (200)면간 거리는 0.205 nm 이므로, Ag층이 MgO 단결정 기판 위에서 (100) 방향으로 쉼기(epitaxy) 성장함을 확인할 수 있다. 그러나 MgO/Ag 계면의 쉼기 성장에 비하여 Ag/CoFeB의 경계가 명확하지 않으며 다소 평탄해 보이지 않는 모습을 확인할 수 있다. 이는 증착온도의 증가에 따라 Ag층 성막시 섬상구조 형성도나 층간 섞임으로 인한 계면의 불투명성이 강해져서 투과전자빔 이미지가 불명확하게 나타난 것으로 판단되며, 또한 XRR 측정 데이터에서도 이러한 구조적 특성으로 인하여 Ag와 CoFeB간의 뚜렷한 계면 특성을 확인할 수 없는 것으로 판단된다.

Ag의 미세구조변화에 따른 CoFeB 박막의 자기적 특성의 변화를 VSM(Vibrating Sample Magnetometer)를 이용하여 측정하였다. Fig. 6에 증착온도 변화 및 열처리 여부에 따른 MgO/Ag/CoFeB 박막의 VSM 측정 결과를 나타내었다. Ag층의 증착온도에 따른 자기적 특성의 변화는 Fig. 6(a)와 6(b)에서 확인할 수 있다. 그림에 나타난 바와 같이 Ag층의 증착온도가 상온에서(Fig. 6(a)) 360 °C로(Fig. 6(b)) 증가함에

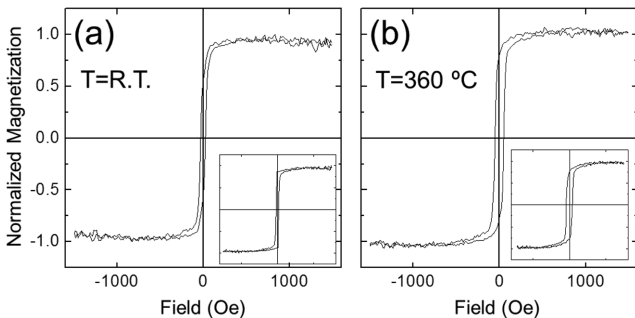


Fig. 6. Magnetization curves of MgO/Ag/CoFeB thin films prepared at (a) room temperature and (b) 360 °C. The insets show the magnetization curves after field annealing at 300 °C.

따라 CoFeB 박막의 보자력 증가를 확인할 수 있었으며, 이는 Ag의 섬상 구조 형성과 함께 CoFeB의 표면거칠기의 증가로 인해 지역적으로 CoFeB 층의 두께 증가에 따른 것으로 판단된다[12]. Ag층의 결정성 향상에 따른 영향 또한 중요한 변수 중 하나로 예상되나 본 실험에서 CoFeB 박막의 의미 있는 결정성의 변화를 관찰할 수 없었다. CoFeB 박막의 보자력 증가 현상은 제작된 시료의 후속 열처리 공정에서도 관찰할 수 있었으며, 이는 열처리 온도의 증가에 따라 CoFeB 박막내의 B이 확산을 통해 이동함으로써 CoFeB의 자화값 및 보자력이 증가하는 현상과 연관된 것으로 판단된다[13].

Fig. 6(a)와 6(b)에 삽입된 그림과 같이 상온 및 360 °C에서 증착한 시료를 3 kOe 자기장 하에서 300 °C 온도로 1시간 진공열처리를 할 경우 증착온도의 증가 때와 유사한 보자력 향상을 상온과 360 °C에서 증착한 시료에서 모두 관찰할 수 있었다. 이와 같은 보자력의 향상은 B의 확산 및 이를 통한 CoFeB의 결정성 향상에 기인하는 것으로 판단된다[12].

#### IV. 결 론

본 연구에서는 DC 마그네트론 스퍼터링 방식을 이용하여 MgO(100) 기판 위에 Ag/CoFeB 박막을 제작하여 증착조건에 따른 박막의 계면 및 미세구조의 변화를 연구하였다. XRD, AFM 측정 분석 결과, 단결정 MgO 기판 위에서 인가전력이 증가될수록 박막의 표면거칠기가 감소하는 것을 확인하였으며, 증착온도의 증가에 따라 성장시킨 Ag의 결정성이 향상됨을 알 수 있었다. XRR 측정을 통해 MgO/Ag, Ag/CoFeB의 계면층의 존재를 확인하였으며, 고분해능 TEM 측정을 통해 MgO 기판 위에서 Ag의 쉼기 성장을 확인하였다. 본 연구를 통해 MgO 단결정 기판 위에서는 Ag의 쉼기 성장을 확인할 수 있었으나 Ag의 섬상구조 형성 또한 관찰할 수 있었다. Ag층의 공명터널링 현상의 응용을 위해서는 실제 MTJ 공정에서 단결정 기판이 아닌 MgO층 위에서 Ag의 쉼기 성장 여부와 이론 계산에서와 같이 자기저항비 조절을 위해 MTJ에서 삽입된 Ag층의 두께를 변화시킬 경우 이번 연구에 사용한 5 nm의 두께보다 더 얇은 두께의 박막 성장 시 섬상구조 형성에 의한 바늘구멍(pinhole)의 생성 없이 성막이 잘 이루어질 수 있는지는 추가적인 후속 연구가 더 필요할 것으로 예상된다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국연구재단(2009-0069888, 2009-0064787) 및 산업기술연구회 일반사업의 지원을 받아 수행되었음.

## 참고문헌

- [1] T. Miyazaki and N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.* **139**, L231 (1995).
- [2] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3273 (1995).
- [3] S. S. P. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S.-H. Yang, *Nature Mater.* **3**, 862 (2004).
- [4] S. Yussa, T. Nagahama, A. Fukushima, Y. Suzuki, and K. Ando, *Nature Mater.* **3**, 868 (2004).
- [5] D. D. Djayaprawira, K. Tsunekawa, M. Nagai, H. Maehara, S. Yamagata, N. Watanabe, S. Yuasa, Y. Suzuki, and K. Ando, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 092502 (2005).
- [6] A. G. Petukhov, A. N. Chantis, and D. O. Demchenko, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 107205 (2002).
- [7] T. Nozaki, N. Tezuka, and K. Inomata, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 027208 (2006).
- [8] J. Mathon and A. Umerski, *Phys. Rev. B* **71**, 220402R (2005).
- [9] G. Autès, J. Mathon, and A. Umerski, *Phys. Rev. B* **80**, 024415 (2009).
- [10] C. Li, R. Wu, A. J. Freeman, and C. L. Fu, *Phys. Rev. B* **48**, 8317 (1993).
- [11] W. Shen, D. Mazumdar, X. Zou, X. Liu, B. D. Schrag, and G. Xiao, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 182508 (2006).
- [12] S. U. Jen, Y. D. Yao, Y. T. Chen, J. M. Wu, C. C. Lee, T. L. Tsai, and Y. C. Chang, *J. Appl. Phys.* **99**, 053701 (2006).
- [13] G. Feng, S. v. Dijken, J. F. Feng, J. M. D. Coey, T. Leo, and D. J. Smith, *J. Appl. Phys.* **105**, 033916 (2009).

## Effects of Sputtering Conditions on the Growth of Ag/CoFeB Layer on MgO(100) Substrate

**Bo-Geon Jeon and Jong-Ryul Jeong\***

*Department of Materials Science and Engineering, Graduate School of Green Energy Technology, Chungnam National University, Daejeon 305-764, South Korea*

**Hirokazu Takahashi, Masakiyo Tsunoda, and Migaku Takahashi**

*Department of Electronic Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579, Japan*

(Received 14 September 2011, Received in final form 22 October 2011, Accepted 10 November 2011)

In this study, we have systematically investigated the effect of sputtering conditions on the microstructural properties of Ag/CoFeB thin film on MgO substrate. It was found that the crystallinity and surface roughness of the Ag film strongly depends on the Ar sputtering pressure and sputtering power. Epitaxial growth of Ag(100) film on MgO(100) substrate was achieved under the sputtering conditions of high sputtering power and elevated temperature. XRR (X-ray reflectivity) and high-resolution TEM (transmission electron microscopy) measurements also revealed the interfacial roughening in the Ag/CoFeB interface due to the island structure formation and intermixing between Ag and CoFeB.

**Keywords :** Ag/CoFeB thin film, MgO, Epitaxial growth, DC magnetron sputtering, X-ray reflectivity