

ICP 스퍼터를 이용한 NiFe/CoFe/AlO/CoFe/Ta TMR 소자 제작에 있어서의 자기저항 균일성 연구

이영민* · 송오성

서울시립대학교 재료공학과, 서울시 동대문구 전농동 90

(2001년 4월 16일 받음, 2001년 9월 19일 최종 수정본 받음)

ICP 마그네트론 스퍼터를 이용하여 $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 넓이의 열산화막이 형성된 실리콘 기판에 총 14개의 동일한 간격으로 NiFe(170 Å)/CoFe(48 Å)/Al(13 Å)-O/CoFe(500 Å)/Ta(50 Å) 구조의 junction을 형성하여 자기저항비의 균일성을 알아보았다. 각 층은 ICP 마그네트론 스퍼터를 이용하여 만들고 특히 절연층은 플라즈마 산화법으로 제작하여 TMR 소자를 만들었다. 완성된 각 소자를 외부자기장을 변화시키면서 4단자 측정법으로 기준저항, 자기저항비, 자화반전자장을 측정하였다. 균일한 박막형성에 적합한 ICP 스퍼터라도 같은 공정하에서 자기저항비의 표준편차가 2.72 정도의 분포가 있었으며, 위치에 따른 각 기준저항, 자기저항비, 자화반전자장의 유의차는 없었다. 또한 기준저항이 증가함에 따라 자기저항비와 자화반전자장이 증가하는 경향이 있었으며, 이러한 현상은 균일하지 못한 절연막의 형성에 기인하는 것으로 판단되었다. 균일한 성막이 가능한 ICP 스퍼터로도 위치별로 절연막층 상태의 국부적 분산에 따라 표준편차가 기준저항의 경우 64.19, 자기저항비의 경우 2.72의 변화가 발생하여 실제적인 소자의 양산을 위해서는 산화막 형성공정의 개선이나 후열처리 등에 의한 균일화 공정이 필요할 것으로 생각되었다.

주제어 : 터널자기저항, TMR, MRAM, ICP

I. 서 론

최근 강자성층/절연층/강자성층 구조를 갖는 스핀 의존성 터널링 (spin-dependent tunneling) 접합에서 높은 자기저항비 (magnetoresistance)가 관찰됨에 따라 하드디스크의 헤드에 쓰이는 센서나 비휘발성 메모리 소자인 MRAM 등의 응용이 확대되고 있다. 스핀 의존성 터널링 현상은 1975년 Julliere[1]가 처음 발견한 이래, 극저온에서만 자기저항비를 나타내어서 쓰이지 않고 있다가 1995년 Moodera[2]와 Miyazaki[3]가 상온에서 약 20%의 자기저항비를 얻는데 성공하여 현재까지 활발히 연구가 행해지고 있다.

스핀 의존성 터널링 현상은 전자 터널링 현상이 일어날 정도로 매우 얇은 절연층을 사이에 둔 강자성층의 스핀 배열에 따라 터널링 확률이 달라지는데 기인하는 현상이다. 즉, 두 강자성층의 스핀 방향이 평행할 경우 터널링 확률이 높아져서 저항이 낮게 측정되고 스핀 방향이 반대일 때는 터널링 확률이 낮아져서 저항이 높게 된다.

터널자기저항비(TMR)에 영향을 미치는 주요한 요소 중 한가지는 두 강자성층의 분극률이다. Julliere 모델에 의하

면 터널자기저항값은 두 강자성층의 스핀 분극률 P_1, P_2 에만 의존하며 터널자기저항비 $TMR = 2P_1P_2/(1-P_1P_2)$ 로 정의된다. 따라서 강자성층의 분극률을 높이기 위해 여러 가지 금속이 시도되었으며, 현재까지는 CoFe가 액체헬륨 온도에서 약 50%의 분극률을 보여 TMR 소자에 가장 적합한 것으로 알려져 있다[4, 5].

그러나 실제로 스핀 의존성 터널링 현상은 절연층의 특성에 크게 의존한다. 즉, 절연층의 두께나 비저항 등이 중요한 요소로 작용하게 된다. 그러므로 높은 자기저항비를 얻기 위해서는 가능한 얇은 두께에서도 우수한 절연특성을 가지고 핀홀(pin-hole) 등이 존재하지 않도록 치밀하고 균일한 구조를 갖는 절연층의 제작이 필수적이다. 특히 TMR 소자의 양산 실용화를 위해서는 수율이 크게 문제가 되는데 최근의 대구경 기판 사용에 따라 직경 4인치급 이상 기판 전면에 걸쳐 고르고 결함밀도가 적으며 우수한 절연막의 형성은 매우 중요한 기술적 문제이다.

현재 절연층으로는 열역학적인 안정성이 높고 우수한 절연특성을 갖는 Al_2O_3 가 일반적으로 사용되고 있다. 그 제조 방법으로는 자성막 위에 우선 스퍼터를 이용하여 Al 금속을 증착시킨 후에 대기중에서 산화시키는 자연산화법과[3, 6] 산소 플라즈마를 이용하여 산화시키는 플라즈마 산화법[4, 7] 주로 이용되고 있다. 이 중 자연산화법은

*Tel: (02) 2210-2978, E-mail: e0min@sidae.uos.ac.kr

산화시간이 매우 길고 재현성이 그다지 좋지 않은 단점을 가지고 있는데 비해 플라즈마 산화법은 활성상태의 산소 플라즈마를 이용하기 때문에 산화시간이 짧고 압력이나 출력과 같은 플라즈마 조건에 의해 산화 제어가 용이한 장점을 가지고 있다.

특히 유도결합플라즈마(ICP: inductively coupled plasma)는 코일에 고주파전류를 흘려줌에 의해 플라즈마를 발생 시키는데, 저압력, 고평라즈마밀도, 저플라즈마전위 등의 특징을 갖는다. 낮은 압력에서도 높은 플라즈마 밀도를 가지므로 Al 산화공정시 기존의 플라즈마 산화법에 비해 압력이나 전력 등의 공정조건을 조절하기 용이한 장점을 가지고 있다. 또한 기판을 부유전위로 하면 국부적으로 이온이 끌려들어가는 일이 없어 플라즈마 산화법에서 문제가 되는 Al의 플라즈마 손상을 방지하여 대규모 기판에서의 균일한 성장 및 산화에 적합한 장비라고 알려져 있다[8].

본 연구에서는 ICP 플라즈마를 이용하여 2.5×2.5 cm² 기판에 복수의 스핀 의존성 NiFe/CoFe/AlO/CoFe 터널링 접합 소자를 제조하여 각 소자의 전기적 특성을 확인하여 양산성 검토를 위한 균일성 확인을 시도해 보았다.

II. 실험방법

2.1. 시편의 제작

스핀 의존 터널링 접합을 형성할 기판으로 1000 Å의 열산화막을 형성한 직경 10 cm의 (100)Si 기판을 2.5×2.5 cm²의 크기로 절단하여 사용하였다. 표면의 유기물이나 기타 이물질을 제거하기 위해 먼저 아세톤에 담그어 30분간 초음파 세척을 행한 후 약 70 °C의 에탄올로 씻어 내었다.

메탈 마스크를 사용하여 Fig. 1(a), (b)와 같은 형태로 수직구조는 NiFe(170 Å)/CoFe(48 Å)/Al(13 Å)-O/CoFe(500 Å)/Ta(50 Å)의 형태이고 선폭 100 μm의 십자형 junction을 만들었다. 하부막을 형성한 후와 산화막을 형성한 후 마스크를 바꾸기 위해 시편을 대기중에 노출시켰으며 junction area는 100 μm×100 μm로 고정하였다. Fig. 1(c)와 같이 2.5×2.5 cm² 넓이의 기판에 총 14개의 동일한 간격으로 위치한 junction을 형성하고 각 위치별 자기저항비(MR)와 저항을 측정해 보았다. Fig. 1(c)와 같은 시편을 같은 공정에서 3개 제작하였다.

ICP(inductive coupled plasma)지원 마그네트론 스퍼터링으로 각 층을 만들고 Al을 산화시킴으로 산화막을 형성하여 상기 구조를 갖는 TMR 소자를 제작하였다. ICP 산

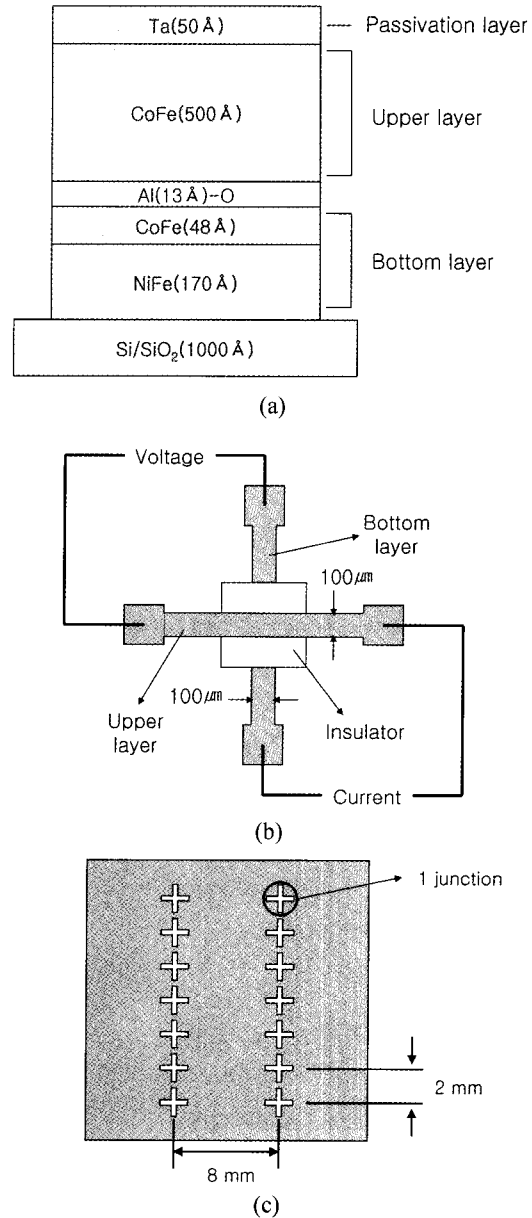


Fig. 1. Schematic illustration of a sample : (a) cross-sectional view of a junction, (b) top view of a junction and (c) junction map on a sample.

화법은 대기중산화나 종래의 산화방법에 비해서 재현성이 좋고 분산이 적은 것으로 알려져 있으며 터널 장벽층의 제작방법중 하나로 유효한 것으로 보고되어 있다[8]. 이 실험에서 사용한 ICP 마그네트론 스퍼터의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다. 이 실험에서 사용한 스퍼터는 크게 load lock역할을 하는 시편준비실과 플라즈마 산화전용실, 자성

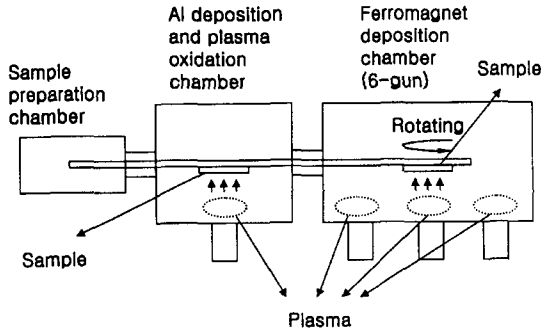


Fig. 2. Schematic illustration of the ICP magnetron sputter.

막형성실 3개의 챔버로 이루어져 있다. 각 챔버는 터보 분자 펌프를 사용하여 10^{-5} ~ 10^{-6} Pa 이하의 고진공을 얻을 수 있도록 제작되었다. 산화실과 자성막형성실 모두 ICP 플라즈마를 일으킬 수 있도록 되어 있다. 자성막형성실에는 6개의 건이 설치되어 시편을 옮기지 않고 박막을 형성할 수 있게 되어 있으며 시편이 1 rev/sec의 속도로 회전하여 고르게 박막이 입혀지도록 되어 있다. 전처리가 끝난 기판을 시편준비실(sample preparation chamber)에 위치시킨 후 3.0×10^{-5} Pa의 압력이 될 때까지 진공으로 만든 후 자성막형성실(Ferromagnet deposition chamber)로 옮겼다. 자성막형성실에서 3.0×10^{-6} Pa 정도의 진공으로 만든 후 하부막을 형성하고 다시 대기중으로 꺼내어 메탈 마스크를 교환하고 다시 산화실(Al deposition chamber)로 옮긴 후 1.4×10^{-5} Pa 정도의 진공으로 만들고 Al을 증착한 후 산소를 흘려주어 산소 플라즈마로 산화를 시켰다. 다시 대기중으로 꺼내어 마지막 마스크로 교환하고 같은 순서대로 자성막형성실에서 상부막을 형성하였다.

강자성층을 증착시킬 때는 100 Oe의 자장을 자화용이축 방향으로 인가하면서 스퍼터링을 행하였다. 산화막층은 Al을 13 Å 두께로 증착시킨 후에 플라즈마 산화법으로 산화시켰다. 스퍼터링은 챔버를 3.0×10^{-6} Pa 이하의 고진공으로 만든 후에 Ar을 흘려주어 행하였고 각 층마다의 스퍼터링 조건은 Table I과 같다.

하부막을 형성한 후 Al을 증착하고 그 Al 층을 산화시

Table I. Sputtering condition of the each layer

| Layer | depo. rate (Å/sec) | Ar flow (sccm) | Pressure (Pa) | Power (target/W) | Power (coil/W) |
|-------|--------------------|----------------|---------------|------------------|----------------|
| Ta | 0.5524 | 2.1 | 0.078 | 150 | 20 |
| NiFe | 0.6681 | 2.1 | 0.078 | 150 | 20 |
| CoFe | 0.4425 | 2.8 | 0.107 | 150 | 20 |
| Al | 0.8813 | 0.7 | 0.078 | 150 | 20 |

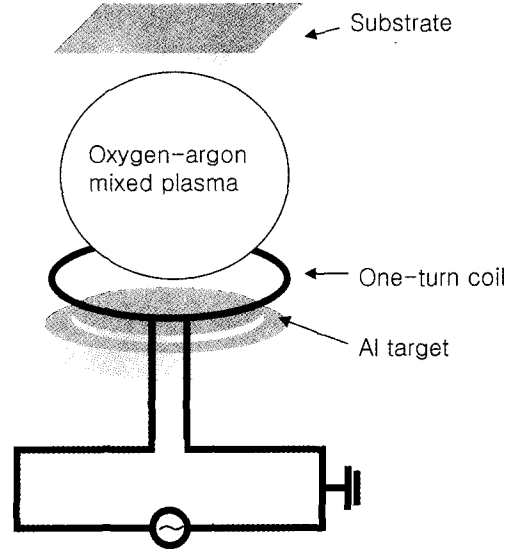


Fig. 3. Schematic illustration of the ICP oxidation.

키기 위해 플라즈마 산화법을 사용하였다. Al증착과 산화는 자성막과는 다른 챔버에서 행하여졌으며 1.4×10^{-5} Pa의 진공으로 만든 후 Ar을 흘려주어 Al을 13 Å 두께로 증착하고 그 후에 산소를 일정량 흘려주어 플라즈마 산화를 행하였다. 플라즈마 산화시 조건은 O₂의 유량이 9.1 sccm, Ar의 유량이 4.0 sccm이 되게 하여 O₂의 분압은 0.4 Pa, Ar의 분압은 0.7 Pa이 되게 하였고, coil의 power는 100 W, target의 power는 15 W로 하였다. 산화 시간은 210 sec로 하였다. 같은 조건으로 3개의 시편을 준비하였다. Fig. 3에 ICP를 이용한 플라즈마 산화법의 개략도를 나타내었다. cathode 위에 위치한 코일에 RF 전류를 흘려줌으로 유도결합플라즈마를 발생시켜 기판전면에서 고른 산화가 일어나도록 하였다.

2.2. 전기적 · 자기적 물성 분석

Fig. 4(a)와 같이 직류 4단자법을 사용하여 MR비와 저항을 측정하였다. 하지층 한쪽과 상부층 한쪽을 연결하여 전류를 흘려주고 또 다른 한쪽에서 전압을 측정하는 방법으로 저항을 측정하였다. Fig. 4(b)에 나타난 바와 같이 십자형의 소자측정을 위하여 4개의 터미널을 한 개의 미세측에 의하여 고정시킨 four-point probe를 사용하여 Fig. 1(b)에 나타난 바와 같이 2개의 단자에 전류를 흐르게 한 후 나머지 2개의 단자에서 전압을 측정하였다.

이 때의 인가전류는 1 mV로 하였고 -200 Oe에서 200 Oe까지의 자장을 연속적으로 흐르게 하여 매 순간마다의

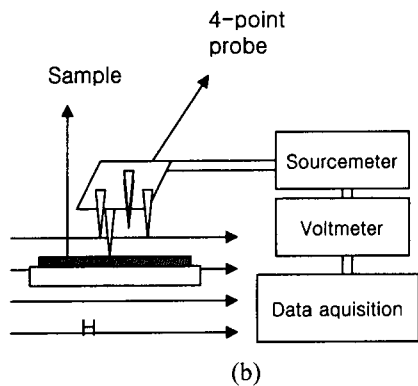
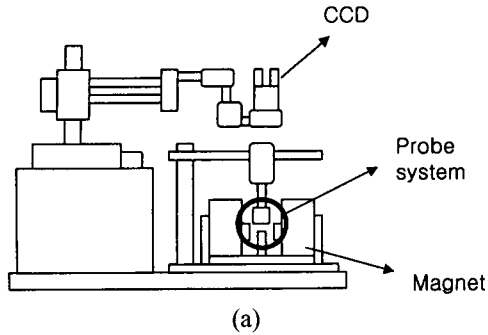


Fig. 4. Schematic illustration of (a) a MR measurement system and (b) probe system.

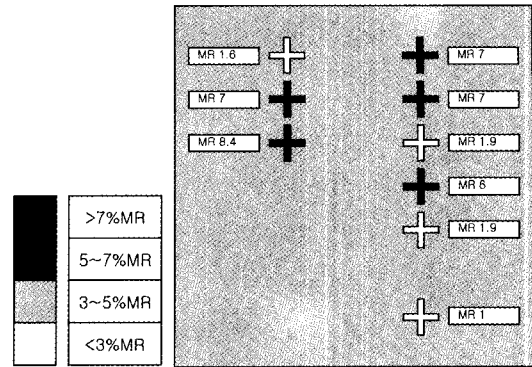
저항을 측정하여 최고 저항과 최소 저항의 차이로 MR비를 측정하였다. MR비의 정의는 다음과 같이 하였다.

$$MR = \frac{\Delta R}{R_p}$$

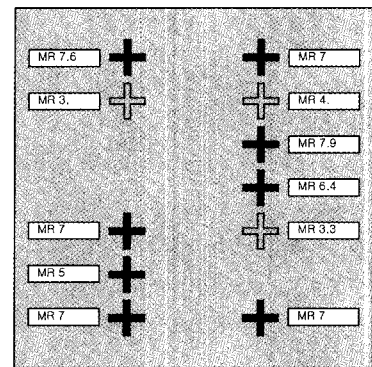
여기서 ΔR 은 저항의 최고값과 최소값의 차이이고 R_p 는 두 자성층이 평행상태일때의 저항, 즉 저항의 최소값이다.

III. 실험결과

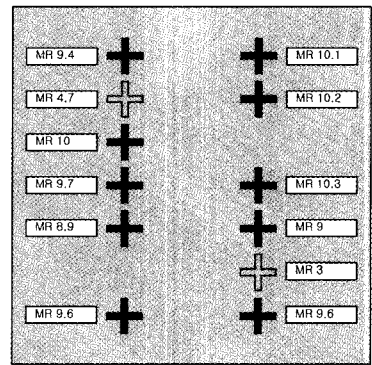
Fig. 5에 각 샘플별로 MR비와 기준 저항의 위치별 수치를 표시해 보았다. 샘플마다 14개의 junction을 만들었으나 프로브의 접촉불량에 의해 전기적 측정에 실패한 부분은 표시하지 않았다. Junction마다 색을 달리하여 MR비를 표시하였다. 진한 색이 MR비가 높게 측정된 소자 부위이고 밝은 색이 MR비가 낮게 측정된 부위이다. 위치에 따른 MR비 분포의 유의성은 보이지 않았다. 이것은 ICP 스퍼터를 이용한 플라즈마 산화법을 사용할 경우, 작은 범위에서는 높은 밀도의 균일한 플라즈마를 얻을 수 있으나



(a)



(b)



(c)

Fig. 5. MR and R distribution on each sample.

거시적으로는 기존의 magnetron enhanced 스퍼터 보다 플라즈마의 밀도가 덜 균일할 가능성이 있음을 보여주는 결과라고 생각되었다. 또 하나의 가능성은 메탈 마스크 교환시 대기에 2번 노출되었으므로 그 사이에 부분적인 표면 오염으로 인해 디바이스의 열화가 일어났을 가능성을 들 수 있다.

Fig. 6(a)는 여러 저항값마다의 인가자장대 저항 곡선이

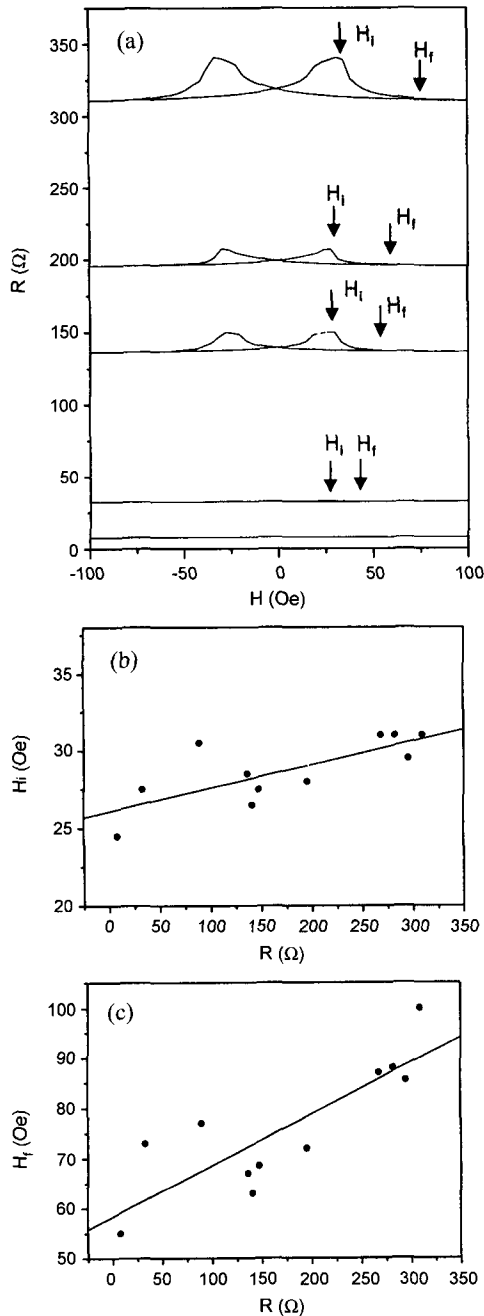


Fig. 6. (a) R vs. H curves, (b) spin flip-initiating field and (c) spin flip-finishing field for various resistance.

다. 전형적인 스핀 의존성 터널 접합의 자장-저항 곡선을 보이고 있다. 위에서부터 기준 저항이 높은 시편 순으로 표시하였는데 기준 저항이 증가할수록 MR비는 증가하는 경향을 보이고, 기준저항이 낮아질수록 그림에서의 회살

표에서 나타내듯이 고정층(Pinned layer)의 자화반전이 완전히 일어나는 외부 자계가 최고 100에서 50 Oe까지 줄어드는 양상을 보이고 있다. Fig. 6(b)는 고정층의 자화반전이 일어나기 시작하는 자장을 각 소자의 저항값에 plot해 본 것이고 Fig. 6(c)는 고정층의 자화반전이 끝나는 순간의 자장을 각 소자의 저항값에 plot한 것이다. 자화반전시작자장(H_i)은 자기저항값이 커졌다가 다시 작아지는 지점, 즉 저항의 변화곡선을 한번 미분하여 기울기가 0이 되는 점으로서 저항이 최고가 되는 위치로 정의하였고, 자화반전완료자장(H_f)은 저항-자장 그래프를 미분하여 기울기가 0이 되는 지점으로 저항이 최소인 지점으로 정의하였다. 고정층의 자화반전이 소자의 저항값이 증가함에 따라 선형적으로 증가하는 양상을 보임을 알 수 있었다.

H. Kyung[9]등에 의하면 산소 플라즈마를 이용하여 Al을 산화시킨 TMR 소자에서는 Al-oxide의 두께가 편평적으로 굴곡된(wavy) 형상을 띄게 된다고 보고 한 바 있다. 이것은 수 nm 간격으로 산소 원자의 보급이 불균일하게 이루어지기 때문으로 사료되며 산화가 많이 이루어질수록 그 정도는 심해질 것으로 생각되었다. 즉 저항이 높게 측정된 소자의 경우 산화막과 상부 자성층의 국부적인 계면 거칠기가 상대적으로 심할 것으로 판단되었으며, 그럴 경우 두 강자성체끼리 다이폴라 커플링(dipolar coupling)을 하게 된다고 보고되었다[2, 4]. 절연막층의 계면 거칠기가 증가할수록 dipolar coupling의 정도가 심하게 되고 그에 따라 상부 자성막층이 외부자장에 따라 독립적으로 자화반전하기가 어렵게 될 것으로 생각되었다. 따라서 이 실험에서 저항이 높게 측정된 소자의 고정층의 자화반전자장이 상대적으로 높은 것도 이러한 이유 때문으로 판단되었다.

Fig. 7은 같은 공정으로 준비된 3개 시편의 MR비(세로축)와 저항(가로축)을 plot한 그래프이다. 저항이 증가함에 따라 MR비도 증가하는 경향을 보이고 있는데 같은 기판에서 여러개의 TMR소자를 형성하고 제조할 디바이스의 디자인 요구에 따라 저저항 또는 고저항의 소자를 사용하고자 할 때 필요한 부분만 채택할 경우 저항과 MR비와의 최적 공정 조건이 있게 됨을 알 수 있었다.

산소 플라즈마를 이용하여 Al을 산화시킴으로써 해서 굴곡된(wavy) 절연막이 형성될 경우 산소 원자의 보급이 불균일하게 이루어졌을 것으로 생각할 수 있고 그로 인해 국부적으로 Al의 산화가 덜 이루어지거나 Al oxide의 두께가 평균보다 훨씬 얇아진 부분이 생겨 그런 곳이 전자 이동 통로로 작용하였을 것으로 생각되었다. 그럴 경우에 전자 터널링 현상은 접합부(junction)의 전체 면적에서 일어

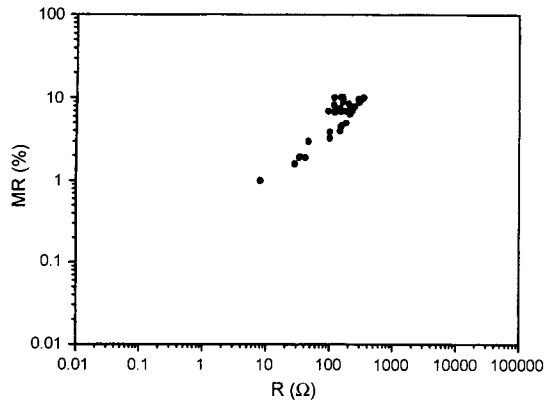


Fig. 7. MR vs. R plot for each sample.

나지 않고 그러한 좁은 채널을 통해서 대부분 이루어지며 MR비가 훨씬 작게 관찰되는 경우가 보고되고 있다[10]. 따라서 이 실험에서 저항과 MR비가 어느정도 선형적인 관계를 보이므로 낮은 저항값을 가지는 소자의 MR비 또한 낮은 원인이 산화막 형성이 국부적으로 치밀하지 못한 국부적 결합밀도의 증가에 기인한다고 생각되었다.

이러한 현상을 개선하기 위해서는 국부적 결합밀도를 개선할 수 있고 산화공정의 개선이나 절연막질의 열처리에 의한 개질[11] 등의 대책이 필요함을 확인하였다.

IV. 결과 및 의의

균일성이 우수한 ICP 스퍼터를 이용하여 100 μm×100 μm의 접합크기를 가진 NiFe(170 Å)/CoFe(48 Å)/Al(13 Å)-O/CoFe(500Å)/Ta(50Å) 구조의 TMR 소자를 만들어 기판의 위치에 따른 재현성을 확인하였다.

같은 공정 조건에서도 기준저항은 1~350 Ω MR비는 1~10%로 변화하였으며 이에 따라 자화반전자장도 50~100 Oe로 변화하였다. 상기 변화에 따라 저항이 증가하면서 MR비도 증가하는 경향이 있었다. 이는 기준저항이 증가할수록 절연층의 밀도와 치밀성이 증가하여 절연막이 우수하게 형성되었기 때문으로 판단되었다. 따라서 NiFe/

CoFe/AlO/CoFe계 TMR 소자에서는 공업적 목적에 맞게 R의 선택이 중요함을 알 수 있었다.

ICP 마그네트론 스퍼터로 2.5×2.5 cm² 범위에서도 위치별 경향성을 보이지 않고 표준편차가 MR이 2.15, 저항이 64.19 정도로 커서 실제 양산에서는 개선이 요구되었다. 이는 재현성이 우수한 ICP 스퍼터에서도 산화막 형성이 균일하지 못하므로 열처리등에 의한 균일화 공정이 중요함을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 테라급나노소자 개발 사업단의 21C 프론티어 연구개발사업(과제번호 M101KC010001-01K030100612) 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] M. Julliere, Phys. Lett., 54A, 225 (1975).
- [2] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, Phys. Rev. Lett., 74, 3273(1995).
- [3] T. Miyazaki and N. Tezuka, J. Magn. Magn. Mater., 139, L231(1995).
- [4] W. J. Gallagher, S. S. P. Parkin, Yu. Lu, X. P. Bian, Am Marley, K. P. R. A. Altman, S. A. Rishton, C. Jahres, T. M. Shaw and Gang Xiao, J. Appl. Phys., 81, 3741(1997).
- [5] J. S. Moodera, G. Mathon, J. Magn. Magn. Mater., 200, 248(1999)
- [6] P. K. Wong, J. E. Evetts and M. G. Blamire, J. Appl. Phys., 83, 6697(1998).
- [7] J. S. Moodera, L. R. Kinder, J. Appl. Phys., 79, 4724 (1996).
- [8] J. Sugawara, E. Nakashio, S. Kumagai, J. Honda, Y. Ikeda, T. Miyazaki, J. Magn. Soc. Jpn., 23(4), 1281 (1999).
- [9] H. Kyung, H. S. Ahn, C. S. Yoon, K. Kim, O. Song, T. Miyazaki, Y. Ando and H. Kubota, J. Appl. Phys., 89(5), 2752(2001)
- [10] Y. Ando, H. Kameda, H. Kubota and T. Miyazaki, Jpn. J. Appl. Phys. 38(7A), 737(1999).
- [11] M. Sato and K. Kobayashi, IEEE Tran. Magn., 33(5), 3553(1997).

A Study on Magnetoresistance Uniformity of NiFe/CoFe/AlO/CoFe/Ta TMR Devices Prepared by ICP Sputtering

Young Min Lee* and Ohsung Song

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul, Seoul, 130-743, Korea

(Received 16 April 2001, in final form 19 September, 2001)

We prepared TMR junctions of NiFe(170 Å)/CoFe(48 Å)/Al(13 Å)-O/CoFe(500 Å)/Ta(50 Å) structure on 2.5×2.5 cm² area Si/SiO₂ substrates in order to investigate the uniformity of magnetoresistance(MR) value using a ICP magnetron sputter. Each layer was deposited by the ICP magnetron sputter and tunnel barrier was formed by the plasma oxidation method. We measured MR ratio and resistance of TMR devices with four-terminal probe system by applying external magnetic field. Although we used ICP sputter which is known as superior to make uniform films, the standard variation of MR ratio was 2.72. The variation was not dependent on the TMR devices location of a substrate. We found that MR ratio and spin-flip field (H's) increased as the resistance increased, which may be caused by local interface irregularity of the insulating layer. The variation of resistance value was 64.19 and MR ratio was 2.72, respectively. Our results imply that to improve the insulating layer fabrication process including annealing process to lessen interface modulation in order to mass produce the TMR devices.

Key words : Tunneling Magnetoresistance, TMR, MRAM, ICP