

2단계 AlO_x 절연층 공정에서 하부절연층의 산화시간에 따른 터널자기저항 특성연구

이 영 민[†] · 송 오 성
서울시립대학교 신소재공학과

Tunnel Magnetoresistance with Plasma Oxidation Time in Double Oxidized Barrier Process

Young Min Lee[†] and Ohsung Song

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

(2002년 2월 1일 받음, 2002년 3월 13일 최종수정본 받음)

Abstract We fabricated TMR devices which have double oxidized tunnel barrier using plasma oxidation method to form homogeneously oxidized AlO tunnel barrier. We sputtered 10 Å-bottom Al layer and oxidized it by varying oxidation time for 5, 10, 20 sec. Subsequent sputtering of 13 Å-Al was performed and the metallic layer was oxidized for 120 sec. The electrical resistance changed from 700Ω to 2700Ω with increase of oxidation time, while variation of MR ratio was little spreading 27~31% which is larger than that of TMR device of ordinary single tunnel barrier. We calculated effective barrier height and width by measuring I-V curves, from which we found the barrier height was 1.3~1.5 eV, sufficient for tunnel barrier, and the barrier width(16.2Å) was smaller than that of directly measured value by the tunneling electron microscopy. Our results may be caused by insufficient oxidation of Al precursor into Al_2O_3 . However, double oxidized tunnel barriers were superior to conventional single tunnel barrier in uniformity and density. We found that the external magnetic field to switch spin direction of ferromagnetic layer of pinned layer breaking ferro-antiferro exchange coupling was increased as bottom layer oxidation time increased. Our results imply that we were able to improve MR ratio and tune switching field by employing double oxidized tunnel barrier process.

Key words: TMR, Plasma oxidation time, Double oxidized Barrier, tunnel Barrier, AlO

1. 서 론

최근 정보기기의 고속도 및 고밀도, 휴대화가 진행됨에 따라 거대자기저항을 이용한 비휘발성 메모리 소자 및 MR 헤드에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 현재 활발히 연구가 진행되고 있는 비휘발성 메모리 소자로서 MRAM과 FRAM이 있으며¹⁾, 이와 같은 비휘발성 메모리 소자의 적용 분야는 거의 모든 휴대용 정보기기로 확대되고 있는 추세이다. 특히 MRAM이란 MR 박막 재료의 자화 상태를 이용하여 정보를 기억하는 기억 소자로서, 비휘발성 및 radiation hardness 등의 특성을 나타내는 차세대 메모리 소자로 현재 연구 개발이 진행 중이며 일부는 상용화되고 있다.²⁾ MR 박막 재료는 MR 현상이 나타나는 재료 및 메커니즘에 따라 AMR, GMR, TMR, CMR 등으로 분류되며, 특히 TMR 박막 재료는 실용화에 가장 근접한 재료로 알려져 있다.²⁾ TMR 소자는 강자성체/절연체/강자성체 구조를 하고 있으며 절연막의 형성을 위해서 Al 금속을 스퍼터링 방법으로 성장한 후에 플라즈마나 대기 중에서 산화시키는 자연 산화 방법을 사용하고 있다.³⁾

TMR 효과에 크게 영향을 미치는 요소로는 강자성체의 스핀 분극률 외에 절연체의 종류 및 막질을 들 수 있다. 즉, 편향이 없이 고르고 균일하게 산화가 이루어진 절연막의 형성이 필수적이다. 이를 위해 여러 가지 산화방법이 연구되어 왔는데, 산화시간이나 재현성 등의 문제로 인해 산소 플라즈마를 이용하여 산화시키는 플라즈마 산화법이 가장 많이 이용되고 있다. 그런데 플라즈마 산화법에서는 플라즈마의 출력이나 산화시간이 매우 중요한 변수로 작용하는데, 산화시간이 짧을 경우 잔류 Al 금속이 결함으로 작용해 MR비가 떨어지는 현상이 발생하고 산화가 지나칠 경우 하부 자성막까지 산화가 되어 TMR 소자의 성능이 떨어지는 현상이 발생한다.⁴⁾ 이런 현상을 줄이기 위해 TMR 소자를 제작한 후에 열처리를 하여 산화막을 고르게 형성시키는 방법이 사용되고 있으나⁵⁾ 제조 공정이 늘어나고 단가가 비싸질 뿐 아니라 열처리 시간이 지나치게 길거나 온도가 높을 경우 자성막층간 확산이 일어나서 소자의 성능이 떨어지는 문제 등을 가지고 있다.⁶⁾

이러한 문제들을 보완하기 위해 후열처리를 하지 않고도 수직 방향으로 균일한 산화막을 형성하기 위해 Al 금속을

[†] E-mail: iomin@hotmail.com

아주 얇게 성막한 후에 산화시키고 그 위에 연속적으로 Al 금속을 다시 성막하고 산화시키는 방법으로 다층 산화막을 자연산화법을 이용하여 형성한 예가 보고되었다.^{7,8)} 본 연구에서는 플라즈마 산화법을 이용하여 이중 산화막을 형성하고 산화시간에 따른 그 특성을 알아보고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편의 제작

1000 Å의 열산화막을 형성한 직경 10cm의 (100)Si 기판을 2.5×2.5cm²의 크기로 절단하여 사용하였다. 표면의 유기물이나 기타 이물질 제거를 위해 먼저 아세톤에 담그어 30분간 초음파 세척을 행한 후 약 70°C의 에탄올로 세척하였다.

메탈 마스크를 사용하여 Fig. 1과 같은 형태로 수직구조가 Ta(30 Å)/NiFe(30 Å)/Cu(200 Å)/NiFe(30 Å)/IrMn(100 Å)/CoFe(40 Å)/Al(10 Å)-O/Al(13 Å)-O/CoFe(40 Å)/NiFe(200 Å)/Ta(50 Å) 형태가 되게하여 선풍이 100μm인 십자형 junction을 만들었다. 하부막을 형성한 후 산화막을 형성한 후 마스크를 바꾸기 위해 총 2번 시편을 대기중에 노출시켰다.

이 실험에서 사용한 합금의 조성은 다음과 같다.

- CoFe=75:25 at%
- NiFe=80:20 at%
- IrMn=21.5:78.5 at%
- FeMn=46:54 at%

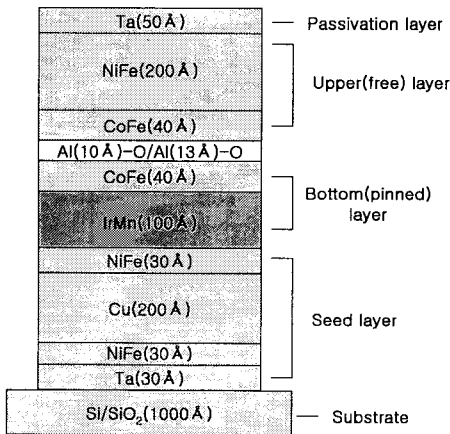


Fig. 1. Schematic illustration of cross-sectional structure of sample.

ICP (inductively coupled plasma) 지원 마그네트론 스퍼터링으로 각 층을 만들고 Al을 산화시킴으로 산화막을 형성하여 상기 구조를 갖는 TMR 소자를 제작하였다. 강자성층을 증착시킬 때는 100 Oe의 자장을 자화용이축 방향으로 인가하면서 스퍼터링을 행하였다. 각 층마다의 스퍼터링 조건은 Table 1과 같이 진행되었다.

Al 층을 산화시키기 위해 플라즈마 산화법을 사용하였다. Al증착과 산화는 자성막과는 다른 산화 전용 챔버 내에서 행하여졌으며 플라즈마 산화시 세부공정 조건은 O₂의 유량이 8.4 sccm, Ar의 유량이 2.4 sccm이 되게 하여 O₂의 분압은 0.75 Pa, Ar의 분압은 0.25 Pa이 되게 하였고, coil의 power는 100 W, target의 power는 10 W로 유지하였다.

절연막층 제작시 Fig. 2와 같이 10 Å 두께의 Al 금속을 성막한 후에 플라즈마 산화법을 이용하여 5 sec, 10 sec, 20 sec 3가지의 산화시간으로 AlO_x층을 형성한 후에 그 위에 다시 연속적으로 13 Å 두께의 Al 금속을 성막하고 120 sec 동안 플라즈마 산화를 행하여 제작하였다. 이렇게 만든 이중 절연막을 가진 시편과 단순히 25 Å 두께의 Al 금속을 성막하고 210 sec 동안 플라즈마 산화를 행한 보통 시편을 비교하여 보았다.

2.2 전기적·자기적 물성 분석

Fig. 3과 같이 직류 4단자법을 사용하여 완성된 십자형 시편의 자기저항 (magnetoresistance, MR) 비와 저항을 측정하였다. 십자형의 소자측정을 위하여 4개의 터미널을 한 개의 미세 측에 의하여 고정시킨 four-point probe를 사용하여 2개의 단자에 전류를 흐르게 한 후 나머지 2개의 단

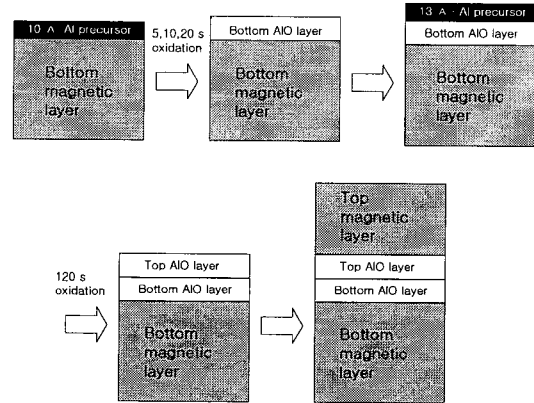


Fig. 2. Schematics of fabrication process of oxidation layer.

Table 1. Sputtering condition of the each layer

Layer	deposition rate (Å/sec)	Ar flow (sccm)	Sputtering Pressure (Pa)	Base Pressure (Pa)	Powe (target/W)	Power (coil/W)
Cu	2.99	11	0.122	3.0×10 ⁻⁶	150	20
NiFe	1.36	9	0.100	3.0×10 ⁻⁶		
CoFe	1.12	14	0.150	3.0×10 ⁻⁶		
IrMn	1.98	14	0.145	3.0×10 ⁻⁶		
Ta	1.34	10	0.114	3.0×10 ⁻⁶		
Al	0.74	3	0.087	1.4×10 ⁻⁵		

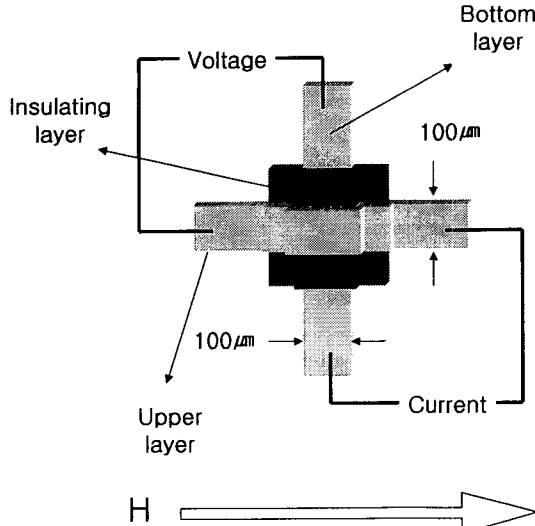


Fig. 3. Schematics of a MR measurement system.

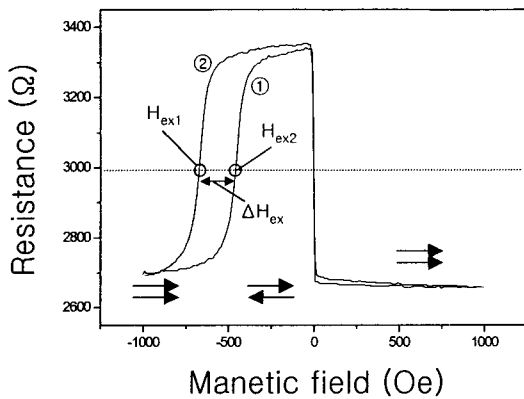


Fig. 4. R-H curve of the sample.

자에서 전압을 측정하였다. 이 때의 인가전압은 1 mV로 하였고 -1000 Oe에서 1000 Oe까지의 자장을 연속적으로 흐르게 하여 -100 Oe에서 100 Oe 사이는 5 Oe마다, 그 외에는 15 Oe마다 저항을 측정하여 최고 저항과 최소 저항의 차이로 MR비를 측정하였다. MR비의 정의는 다음과 같이 하였다.

$$MR = \frac{\Delta R}{R_p} \times 100 (\%) \quad (1)$$

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

Fig. 4에 이중 절연막 시편의 자장-저항 곡선을 나타내었다. 전형적인 스핀밸브형 구조의 TMR 소자와 같은 자장-저항 곡선을 보임을 알 수 있었다. 자장을 인가할 때 최초 -1000 Oe에서 시작하여 +1000 Oe까지 올린 후 다시 -1000 Oe까지 내리는 순서로 하였다. 즉 처음 -1000 Oe에서 +1000 Oe까지 자장을 인가할 때 ①번 곡선을 따라 저항의 크기가 변하게 되고 +1000 Oe에서 -1000 Oe까지 자장을 인가할 때 ②번 곡선을 따라 저항의 크기가 변하게 된다. 하부 자성막이 반강자성체인 IrMn과의 강자성-반강자성 교환결합을 깨고 외부 자장에 따라 자화 방향이 바뀌는 외부 자장의 크기를 H_{ex} 라고 하면 그림에서 첫 번째

로 H_{ex2} 에서 하부 자성막의 자화 방향이 반강자성체와 교환결합을 이루는 방향으로 바뀌고 두 번째로 H_{ex1} 에서는 반강자성체와의 교환결합을 깨는 방향으로 바뀌게 된다.

2.3 투과전자현미경을 이용한 미세구조분석

절연막층의 산화시간을 달리한 TMR 소자의 수직 단면을 투과전자현미경 (transmission electron microscopy : TEM)으로 관찰하였다. 수직단면 투과전자현미경 관찰을 위한 단면시편은 메탈마스크를 사용하지 않고 적층구조는 동일하게 하여 제작하였다. TEM 관찰을 위해 준비된 시편 조각을 성막면을 맞대어 2개씩 붙여 Mo 튜브에 넣고 예폭 시로 고정시킨 후 다이아몬드 절단기로 절단하고 약 20 μm 두께까지 트리포드 (tripod)를 이용하여 연마하였다. 이후 PIPS (precision ion polishing system 정밀 이온 연삭 시스템)를 이용하여 전자빔이 투과될 정도로 얇게 가공하여 관찰하였다. 최종적으로 200 KeV의 투과전자현미경을 이용하여 절연막의 두께 편차를 확인하였다.

3. 실험 결과

절연막을 2회 연속으로 성막한 이중 절연막 시편을 하부 절연막 제조시 산화시간을 5 sec, 10 sec, 20 sec의 3가지로 한 시편을 제조하여 MR비와 저항을 측정하여 이중 절연막이 아닌 보통 시편, 즉 단일 절연막 시편과 비교하여 보았다. 보통 시편의 제작 조건은 Al을 25 Å 성막하고 210 sec 동안 플라즈마 산화를 행한 것으로, 이 조건에서 24 %의 자기저항비와 약 500 Ω의 저항값을 얻을 수 있었으며 동일한 장비와 환경에서 제작한 단일 절연막 시편중에서는 가장 높은 MR비였다.

Fig. 5에 MR비와 저항값을 나타내었다. Fig. 5에서 검은 원과 흰 원은 각각 이중 절연막 시편의 MR비와 저항값이고 직선과 점선은 각각 단일 절연막 시편의 MR비와 저항값이다. 그림에서 알 수 있듯이 이중 절연막을 가진 시편은 저항의 경우 산화시간이 증가함에 따라 5 sec의 산화시간에서 최소 약 600 Ω의 저항을, 20 sec의 산화시간에서

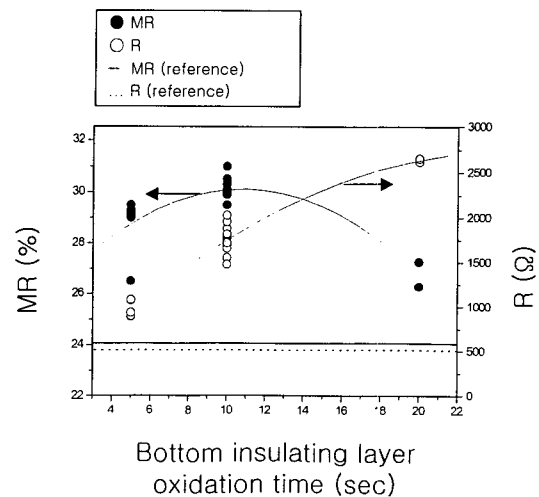


Fig. 5. Plots of MR(●) and resistance(○) as a function of oxidation time of bottom insulating layer

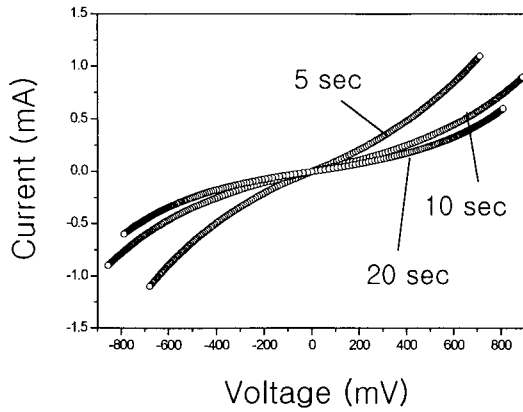


Fig. 6. I-V curves of samples.

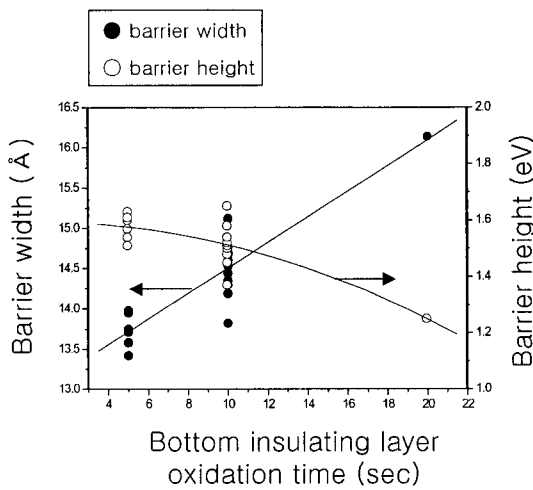


Fig. 7. Plots of barrier height(●) and barrier width(○) as a function of oxidation time of bottom insulating layer.

최대 2700Ω 정도의 높은 저항값을 보였다. 그러나 MR비의 경우 산화시간이 5 sec에서 20 sec까지 변화여도 큰 유의차 없이 최소 26.5%에서 최대 31%의 높은 MR비를 보임을 알 수 있었다. 보통 산화시간이 증가하면 저항이 커짐과 동시에 하부 자성층의 산화로 인해 MR비가 감소하게 된다. 그러나 이 실험에서는 산화시간이 증가하여도 저항은 증가하였으나 MR비가 26% 이상으로 매우 높은 것으로 보아 하부 자성층의 산화가 거의 발생하지 않았을 것으로 생각되었다.

터널 배리어가 되는 절연층의 물리적 특성을 알아보기 위해 I-V 특성을 측정한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 3가지 시편 모두 전형적인 터널링 특성인 비선형적인 I-V 곡선을 나타내고 있으며 산화시간이 증가할수록 그 기울기가 감소함을 알 수 있다. I-V 측정결과를 이용하여 Simmon's fitting⁹⁾ 방법으로 터널 장벽 높이 (barrier height)와 폭 (barrier width)를 계산하여 보았다.

Fig. 7에 그 계산값을 표시하였다. 검은 원과 흰 원은 각각 장벽의 폭과 장벽 높이를 나타낸다. 장벽 높이는 하부 절연막의 산화시간에 크게 관계없이 약 1.3에서 1.5 eV 정도의 크기를 나타낸다. 이정도 크기의 장벽 높이를 나타내

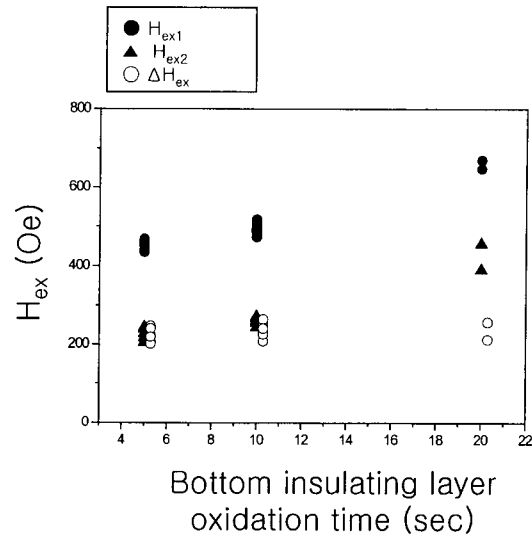


Fig. 8. Plots of H_{ex1} (●), H_{ex2} (▲), and ΔH_{ex} (○) as a function of oxidation time of bottom insulating layer.

는 것으로 보아 이 실험에서의 절연막이 충분히 터널 배리어의 역할을 하는 것으로 보이며, 장벽 폭의 경우 산화시간이 증가함에 따라 그 값이 커지는 것으로 보아 산화시간이 긴 소자의 경우가 저항 또한 커지는 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다. 그런데 장벽 폭이 가장 큰 시편도 약 16.2Å으로 실제 증착한 두께 (10Å + 13Å)보다 훨씬 크기가 작음을 알 수 있다. 즉, 유효 장벽 폭 (effective barrier width)의 크기가 작음을 알 수 있었다.

Fig. 8에 하부 절연막의 산화시간에 따른 H_{ex} 의 크기와 ΔH_{ex} , 즉 H_{ex1} 과 H_{ex2} 의 차이를 표시하였다. 검은 원과 검은 삼각형이 각각 H_{ex1} 과 H_{ex2} 의 크기이고 흰 원이 ΔH_{ex} 의 크기이다. 그림에서와 같이 산화시간이 증가함에 따라 H_{ex1} , H_{ex2} 모두 증가하지만 그 차이인 ΔH_{ex} 는 거의 변하지 않음을 알 수 있었다. 즉, 산화시간이 증가함에 따라 일관성있게 강자성-반강자성 교환결합력이 강해지는 것으로 생각되었다.

Fig. 9에 투과전자현미경 (TEM)을 이용하여 시편의 수직 단면을 촬영한 사진을 나타내었다. Fig. 9의 (a)는 단일 절연막 시편의 수직 단면 사진이고 (b)는 이중 절연막 시편 중 하부 절연막의 산화시간이 10 sec인 시편의 수직 단면 사진이다. 가운데 흰 선이 비정질상인 Al 산화막이며, 단일 절연막 시편의 경우 절연막의 두께가 $35 \pm 10 \text{ \AA}$ 이었고 이중 절연막 시편의 경우 절연막 두께가 $25 \pm 5 \text{ \AA}$ 이었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 이중 절연막을 형성한 시편의 저항이 더 큼에도 불구하고 전자현미경 사진을 통해 보았을 때의 절연막 두께는 이중 절연막을 형성한 시편이 더 작다는 것은 이중 절연막 형성방법을 사용하여 절연막을 제작한 경우 더 치밀하고 균일한 막질을 형성한 증거로 볼 수 있다. 이중 절연막 형성에서 절연막의 두께가 최측 Al 금속층의 두께 (10 + 13Å)보다 얇은 부분이 존재하는 것은 플라즈마 산화법에서 발생할 수 있는 현상으로, 국부적인 산소 공급 과잉에 의한 Al 금속 확산에 의한 현상으로 생각되

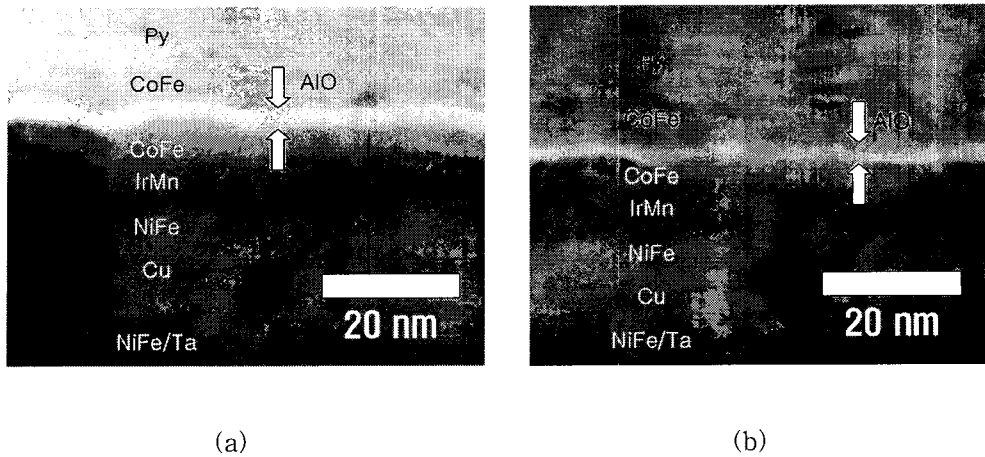


Fig. 9. TEM cross-sectional view of (a) sample of normal oxidation layer, and (b) multiple oxidation layer.

었다.¹⁰⁾

4. 결 론

플라즈마 산화법을 이용하여 이중 절연막을 가진 터널자 기저항 소자 제작에서 하부 절연막의 플라즈마 산화시간에 따른 소자 특성을 알아보았다. 하부 절연막의 산화시간을 5 sec, 10 sec, 20 sec으로 각각 달리해 보았을 때, 산화시간이 증가할수록 저항은 700Ω에서 2700Ω까지 크게 증가하였으나 MR비는 27~31%로 큰 변화를 보이지 않았으며 단일 절연막 시편의 MR 비인 24%보다는 높은 값을 보였다.

I-V 측정으로 유효장벽 높이와 폭을 계산해 본 결과, 장벽 높이는 1.3에서 1.5 eV 정도의 값을 보였고 장벽 폭은 산화시간이 길어질수록 폭 또한 커지는 경향을 보여 산화시간이 길어질수록 저항이 커지는 결과와 일치하였다. 투과전자현미경을 이용하여 실제 절연막 두께를 측정해 보았을 때 그 크기가 20~30Å으로, I-V 측정에 의한 유효장벽 폭 (<16.2Å)보다 그 크기가 큼을 알 수 있었는데, 이것은 Al 금속이 완전한 산화를 이루지 않았기 때문에 유효 장벽 폭이 실제 절연막 두께보다 작게 측정되었기 때문으로 생각되었다.

하부 절연막의 산화시간이 증가할수록 하부 고정층에서의 강자성-반강자성 결합력이 커져서 고정층의 강자성층이 반강자성층과의 결합을 깨고 반전되는 외부 자계의 크기가 커짐을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구(과제번호 R01-2000-00236) 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드

립니다.

참 고 문 헌

1. S.S.S. Parkin, K.P. Roche, M.G. Samant, P.M. Rice, R. B. Beyers, R.E. Scheuerlein, E.J. O'Sullivan, S.L. Brown, J. Bucchigano, D.W. Abraham, Yu Lu, M. Rooks, P.L. Trouilloud, R.A. Wanner and W.J. Gallagher, *J. Appl. Phys.*, **85**, 5828 (1999).
2. S. Tehrani, H. Shi and G. Kerszykowski, *J. Appl. Phys.*, **85**, 5822 (1999).
3. 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).
4. J.S. Moodera, L.R. Kinder, *J. Appl. Phys.*, **79**, 4724 (1996).
5. M. Sato, H. Kikuchi and K. Kobayashi, *J. Appl. Phys.*, **83**, 6691 (1998).
6. Y. Saito, M. Amano, K. Nakajima, S. Takahashi, M. Sagoi, *J. Magn. Mater.*, **223**, 293 (2001).
7. P.K. Wong, J.E. Evetts, and M.G. Blamire, *J. Appl. Phys.*, **83**, 6697 (1998).
8. D. Ozkaya, R.E. Runin-Borkowski, A.K. Petford-Long, P.K. Wong, and M. G. Blamire, *J. Appl. Phys.*, **87**, 5200 (2000).
9. John G. Simmons, *J. Appl. Phys.*, **34**, 1793 (1963).
10. H. Kyung, H.S. Ahn, C.S. Yoon, C.K. Kim, Ohsung Song, T. Miyazaki, Y. Ando, and H. Kubota, *J. Appl. Phys.*, **89**, 2752 (2001).