

이중 절연층 공정에서 상부절연층의 산화시간에 따른 터널자기저항 특성연구

이기영* · 송오성

서울시립대학교 신소재공학과
서울시 동대문구 전농동90 서울시립대학교, 130-743

(2002년 4월 18일 받음, 2002년 5월 10일 최종수정본 받음)

기존 절연막보다 균일한 AIO 절연막을 형성하기 위해 플라즈마 산화법을 이용하여 이중 연속 절연막을 형성한 TMR 소자를 제작하였다. 10 Å의 Al 하부 절연막의 산화시간을 10 sec로 우선 완성하고 그 위에 13 Å의 Al을 성막하고 50, 80, 120 sec간 산화시켜 완성한 절연막의 특성을 알아본 결과 산화시간이 증가할수록 전기저항은 500 Ω에서 2000 Ω까지 크게 변화하며 80 sec에서 가장 작았고, MR비는 27~31 %로 큰 변화가 없었으나, 단일산화 절연막을 가진 시편(24 %)보다는 모두 높은 자기저항비를 보였다. I-V 측정을 통해 간접적으로 유효 장벽 높이와 장벽 폭을 계산한 결과 장벽 높이는 1.3~1.8 eV로 터널링 장벽으로서 충분한 크기를 보였으며 장벽 폭의 경우에는 15.0 Å 이하로 실제 물리적으로 측정된 값보다 작음을 알 수 있었다. 이는 Al 금속이 완전히 안정한 Al₂O₃로 산화되지 않았기 때문으로 생각되었으며, 그럼에도 불구하고 단일 AIO 절연막 시편보다는 균일하고 치밀한 절연막을 형성하였음을 확인하였다. 이러한 결과는 이중절연층 산화공정이 기존 공정보다 절연장벽을 우수하게 하여 MR비를 향상시키고 기준저항을 조절하는데 유리한 공정임을 의미하였다.

주제어 : MRAM, TMR, spin-dependent, 자기저항, 플라즈마 산화시간

I. 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 MRAM이 있으며[1], 이와 같은 비휘발성 메모리 소자의 적용 분야는 거의 모든 휴대용 정보기기로 확대되고있는 추세이다. 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 성막한 후에 플라즈마나 대기 중에서 산화시키는 방법을 사용하고 있다[3].

TMR 효과에 크게 영향을 미치는 요소로는 강자성체의 스핀 분극률 외에 절연체의 막질을 들 수 있다. 즉, 편축이 없이 고르고 균일하게 산화가 이루어진 절연막의 형성이 필수적이다. 이를 위해 여러 가지 산화방법이 연구되어 왔는데, 산화시간이나 재현성 등의 문제로 인해 산소 플라즈마를 이

용하여 산화시키는 플라즈마 산화법이 가장 많이 이용되고 있다. 그런데 플라즈마 산화법에서는 플라즈마의 출력이나 산화 시간이 매우 중요한 변수로 작용하는데, 산화시간이 짧을 경우 잔류 Al 금속이 결합으로 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 있으나[5] 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 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 특히 하부절연막의 산화시간에 따른 자기적 특성을 알아보고자 하였다.

II. 실험방법

2.1. 시편의 제작

1000 의 열산화막을 형성한 직경 10 cm의 Si(100) 기판을 2.5×2.5 cm²의 크기로 절단하여 사용하였다. 표면의 유기물이나 기타 이물질 제거를 위해 먼저 아세톤에 담가 30분

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

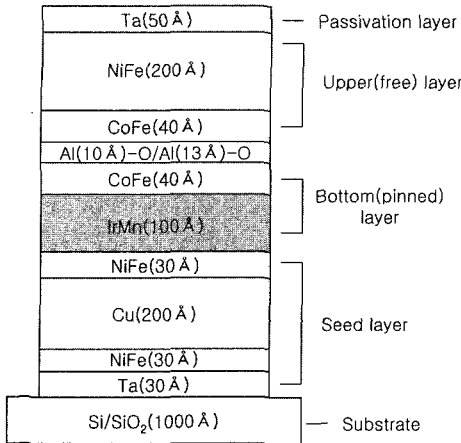


Fig. 1. Schematic illustration of cross-sectional structure of sample.

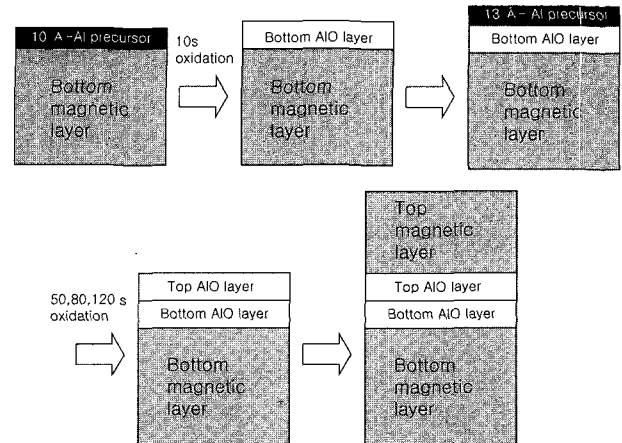


Fig. 2. Schematics of fabrication process of oxidation layer.

간 초음파 세척을 행한 후 약 70 °C의 에탄올로 세척하였다. 메탈 마스크를 사용하여 그림 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 선평이 100 μm인 십자형 junction을 만들었다. 하부막을 형성한 후와 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%

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 I과 같이 진행되었다.

Al 층을 산화시키기 위해 플라즈마 산화법을 사용하였다. Al증착과 산화는 자성박막과는 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 10 sec의 산화시간으로 AIO층을 형성한 후에 그 위에 다시 연속적으로 13 Å 두께의 Al 금속을 성막하고 50, 80, 120 sec으로 산화시간을 변화시키면서 플라즈마 산화를 행하여 각 조건의 시편을 제작하였다.

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 축에 의하여 고정시킨 four-point probe를 사용하여 2개의 단자에 전류를 흐르게 한 후 나머지 2개의 단자에서 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 측정하였

Table I. Sputtering condition of the each layer

Layer	deposition rate (Å/sec)	Ar flow (sccm)	Sputtering Pressure (Pa)	Base Pressure (Pa)	Power (target/W)	Power (coil/W)
Cu	2.99	11	0.122	3.0 × 10 ⁻⁶		
NiFe	1.36	9	0.100	3.0 × 10 ⁻⁶		
CoFe	1.12	14	0.150	3.0 × 10 ⁻⁶	150	20
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		

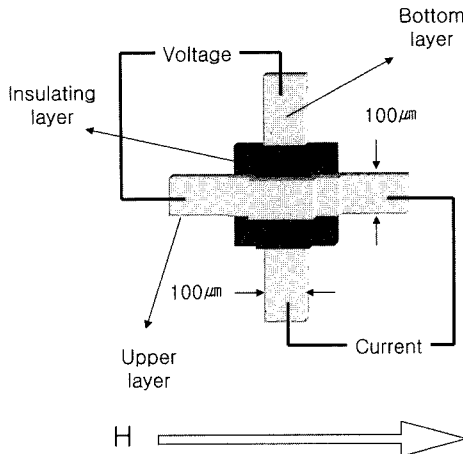


Fig. 3. Schematics of a MR measurement system.

다. 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.

III. 실험결과

절연막을 2회 연속으로 성막한 이중 절연막 시편을 상부 절연막 제조시 산화시간을 50 sec, 80 sec, 120 sec의 3가지로 한 시편을 제조하여 MR비와 저항을 측정한 MR비와 저항값을 Fig. 4에 나타내었다. Fig 4에서 검은 삼각형과 흰 삼각형은 각각 이중 절연막 시편의 MR비와 저항값이다. 그림에서 알 수 있듯이 이중 절연막을 가진 시편은 저항의 경우 산화시간이 증가함에 따라 80 sec의 산화시간에서 최소 약 500 Ω의 저항을, 120 sec의 산화시간에서 최대 2000 Ω 정도의 높은 저항값을 보였다. 그러나 MR비의 경우 산화시간이 50 sec에서 120 sec까지 변화해도 큰 유의차 없이 최소 26.5%에서 최대 31%의 높은 MR비를 보임을 알 수 있었다. 이는 이영민 등[11]이 동일한 공정조건에서 제작된 단일산화막의 MR비의 측정치인 24%보다 매우 향상된 결과이다.

또한 MR비는 전 실험범위에서 25% 이상으로 우수하였으나 특히 80 sec 조건에서 30% 정도로 큰 MR을 보이고 기준 저항값은 작아서 공업적인 응용시 보다 유리한 공정조건임을 알 수 있다. 상부절연층의 산화시간이 적정시간보다 작으면 완벽한 상부층의 산화가 진행되지 못하고 적정시간보다 많으면 하부절연층의 산소공급을 진행시키는 것으로 예상된다. 단일산화막보다도 120 sec 이상의 과산화시간에도 비교적 높은 MR비를 유지하는 것은 하부 CoFe층의 산화를 하부절연층이

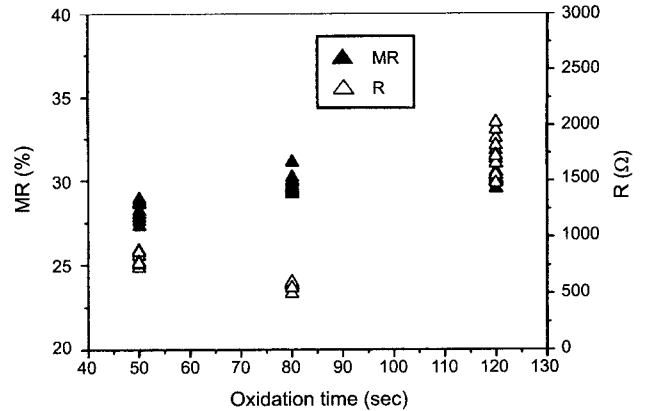


Fig. 4. Plots of MR (▲) and resistance (△) as a function of oxidation time of bottom insulating layer.

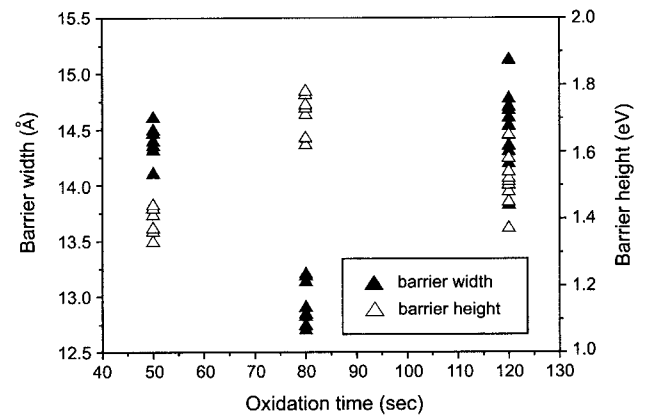


Fig. 5. Plots of barrier height (▲) and barrier width (△) as a function of oxidation time of bottom insulating layer.

적극적으로 확산방지막으로서의 역할을 하는 것으로 추측되었고 이러한 의미는 공업적으로 그만큼 절연막을 생성하는 공정 범위(process window)가 우수하다는 것을 의미하였다.

터널 배리어가 되는 절연층의 물리적 특성을 알아보기 위해 I-V 특성을 측정하였다. 3가지 시편 모두 전형적인 터널링 특성인 비선형적인 I-V 곡선을 나타내고 있으며 산화시간이 증가할수록 그 기울기가 감소함을 알 수 있었다. I-V 측정결과를 이용하여 Simmon's fitting[9] 방법으로 터널 장벽 높이(barrier height)와 폭(barrier width)를 계산하여 Fig. 5에 그 계산값을 표시하였다. 흰 삼각형과 검은 삼각형은 각각 장벽의 폭과 장벽 높이를 나타낸다. 장벽 높이는 하부 절연막의 산화시간에 크게 관계없이 약 1.3에서 1.8 eV 정도의 크기를 나타낸다. 이 정도 크기의 장벽 높이를 나타내는 것으로 보아 본 실험범위에서는 절연막이 충분히 터널 배리어의 역할을 하는 것으로 보이며, 장벽 폭의 경우 산화시간이 증가함에 따라 80 sec에서 가장 작아지는 것을 알 수 있었다. 그런데 장벽 폭이 가장 큰 시편도 약 15.0 Å으로 실제 증착

한 두께(10 Å+13 Å)보다 훨씬 크기가 작음을 알 수 있다. 즉, 유효 장벽 폭(effective barrier width)의 크기가 작음을 알 수 있었다. Fig. 5의 결과에서 특히 80 sec 조건은 barrier 높이(height)는 높고, 반면에 너비(width)는 주어진 실험범위 내에서 가장 작아서 Fig. 4에 보여진 기준저항이 작은 것과 정성적으로 일치하고 있다.

IV. 결과 및 의의

플라즈마 산화법을 이용하여 이중 절연막을 가진 터널자기 저항 소자 제작에서 하부 절연막의 플라즈마 산화시간에 따른 소자 특성을 알아보았다. 상부 절연막의 산화시간을 50 sec, 80 sec, 120 sec으로 각각 달리해 보았을 때, 산화시간이 증가할수록 저항은 500 Ω에서 2000 Ω까지 크게 증가하였으나 MR비는 27~31 %로 큰 변화를 보이지 않았으며 단일 절연막 시편의 MR 비인 24 %보다는 높은 값을 보여 두 번의 이중 절연층 공정이 공업적으로 더 넓은 공정범위를 가졌다.

I-V 측정으로 유효장벽 높이와 폭을 계산한 결과 예상되었던 물리적 두께보다 작은 값을 보였고, 실험범위 내에서 TMR비는 가능하면 크고, 기준저항은 작은 조건을 만족하기 위한 적정 상부절연막 산화시간은 80 sec였다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단의 특정기초연구(과제번호 R01-

2000-00236) 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고 문헌

- [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. Trouil-loud, 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 Mar-ley, 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).
- [11] 이영민, 송오성, 전기전자재료학회논문지, **15**(4), 373(2002).

Tunnel Magnetoresistance with Top Layer Plasma Oxidation Time in Doubly Oxidized Barrier Process

Kiyung Lee* and Ohsung Song

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

(Received 18 April 2002, in final form 10 May 2002)

We fabricated TMR devices which have doubly oxidized tunnel barrier using plasma oxidation method to form homogeneously oxidized AlO tunnel barrier. We sputtered 10 Å-bottom Al layer and oxidized it with oxidation time of 10 sec. Subsequent sputtering of 13 Å-Al was performed and the metallic layer was oxidized for 50, 80, and 120 sec., respectively. The electrical resistance changed from 500 Ω to 2000 Ω 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 1.3~1.8 eV, sufficient for tunnel barrier, and the barrier width (<15.0 Å) was smaller than physical thickness. Our results may be caused by insufficient oxidation of Al precursor into Al₂O₃. However, doubly oxidized tunnel barriers were superior to conventional single tunnel barrier in uniformity and density. Our results imply that we were able to improve MR ratio and tune resistance by employing doubly oxidized tunnel barrier process.

Key words : MRAM, TMR, spin-dependent, magnetoresistance, plasma oxidation time