[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 13, No. 4 (2003)

열처리에 따른 강자성 터널링 접합의 국소전도특성

윤대식† · Masakiyo Tsunoda* · Migaku Takahashi* · 이 영** · 박범찬 · 김철기 · 김종오
고기능성 자성재료 연구센터
*Department of Electronic Engineering, Tohoku University
**Institute of Materials, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University

Effects of Annealing Temperature on the Local Current Conduction of Ferromagnetic Tunnel Junction

Tae-Sick Yoon†, Masakiyo Tsunoda*, Migaku Takahashi*, Ying Li**,
Bum-Chan Park, Cheol-Gi Kim and Chong-Oh Kim
Research Center for Advanced Magnetic Materials, Chungnam National University, Taejeon 305-764
*Department of Electronic Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579, Japan
**Institute of Materials, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, P.R. China

(2002년 12월 24일 받음, 2003년 4월 10일 최종수정본 받음)

Abstract Ferromagnetic tunnel junctions, Ta/Cu/Ta/NiFe/Cu/$Mn_{75}Ir_{25}$/$Co_{70}Fe_{30}$/Al-oxide, were fabricated by dc magnetron sputtering and plasma oxidation process. The effect of annealing temperature on the local transport properties of the ferromagnetic tunnel junctions was studied using contact-mode Atomic Force Microscopy (AFM). The current images reflected the distribution of the barrier height determined by local I-V analysis. The contrast of the current image became more homogeneous and smooth after annealing at 280°C. And the average barrier height ϕ_{ave} increased and its standard deviation σ_ϕ decreased. For the cases of the annealing temperature more than 300°C, the contrast of the current image became large again. And the average barrier height ϕ_{ave} decreased and its standard deviation σ_ϕ increased. Also, the current histogram had a long tail in the high current region and became asymmetric. This result means the generation of the leakage current that is resulted from the local generation of a low barrier height region. In order to obtain the high tunnel magnetoresistance(TMR) ratio, the increase of the average barrier height and the decrease of the barrier height fluctuation must be strictly controlled.

Key words TMR, contact AFM, Local transport, Current image, Annealing

1. 서 론

강자성 터널링 접합을 자기저항(MR)헤드와 비휘발성 자기 메모리(MRAM) 등에 응용하는 경우, 높은 TMR비에 더해서 접합을 저 저항화 하는 것은 중요한 과제이다.[1,2] 특히, HDD 재생헤드에 강자성 터널링 접합을 이용하고자 하는 경우, 1 μm^2의 접합면적에서 저항치를 10Ω 정도로 하기 위해서는, 절연층을 1 nm 이하로 매우 얇게 하지 않으면 안되기 때문에 절연층의 제조와 평가는 중요하게 된다.[3-5]

절연층의 제작방법은 Al 금속막을 성막한 후에 Al을 산화하는 방법, Al_2O_3 타겟트를 이용해서 Al 산화막을 직접 스파터 성막하는 방법, 반응성 증착법 등 여러 가지의 방법이 있다.[6-8] 이중에서도 Al 금속막을 성막 시킨 후에 대기중에서 산화시키는 자연산화법과 프라즈마 산화법이 주로 이용되고 있다. 자연산화법은 산소분자를 산화반응종으로 하기 때문에 산화시간이 매우 길고 재현성이 그다지 좋지 않은 단점을 가지고 있는데 비해, 프라즈마 산화법은 프라즈마안의 활성상태의 산소를 산화반응종으로 하기 때문에, 산화시간이 짧고 압력이나 출력과 같은 프라즈마 조건에 의해 산화제어가 간단하다. 지금까지 보고 되고 있는 높은 MR비는 프라즈마 산화법으로 얻어진 것이 많기 때문에, 현 단계의 고품질 절연막 형성에는 프라즈마 산화법이 가장 유망하다고 생각된다.[9] 그러나, 종래의 프라즈마 산화법은 전자온도가 높고, 이온 에너지가 크기 때문에 산화막 안에 격자결함과 같은 결함발생을 필연적으로 동반하고 있다. 최근 개발된 RLSA(Radial Line Slot Antenna)를 이용한 마이크로파 여기 프라즈마는 극박금속막의 산화프로세스에 적합한 프라즈마원으로서, 저전자온도(~1 eV), 고밀도프라즈마(~10^{12} cm^{-3})의 특성을 가져, 결함이 없는 산화막 제조에 이상적인 프라즈마라고 말할 수 있다.[10-12]

한편, 디바이스화를 목표로 절연층의 정량적 평가가 필요하지만, 이런 미소한 영역의 절연 특성을 조사하는 것은 매우 어렵다. 강자성 터널링 접합의 절연층을 평가하기 위하여 여러 가지 방법을 이용한 분석이 행하여지고

†E-Mail : yoontaesick@yahoo.com

있지만, 가장 주목을 받고 있는 것이 SPM(Scanning Probe Microscope)의 응용이다. SPM은 미소한 침으로 시료의 표면을 조사해 그 표면의 물성을 2차원 이미지로서 나타내는 것이 가능한 현미경이다. SPM은 그 원리에 따라 STM(Scanning Tunneling Microscope)과 AFM (Atomic Force Microscope)으로 분리하는 것이 가능하다. STM(Scanning Tunneling Microscope)은 터널링 전류를 일정하게 유지하면서 시료표면을 주사하는 방법으로, 금속/절연체 접합의 표면을 주사할 경우에 절연층 내의 전류분포를 반영한 상이 표면상에 중첩되어 동시에 관측되기 때문에 일반적으로 절연층의 균일성을 평가하기에는 적당하지 않다.[15] 한편, AFM(Atomic Force Micro-scope)은 Non-contact AFM과 Contact AFM(with current)으로 구분할 수 있다. Non-contact AFM은 원자간력을 feed-back신호로 하고 있기 때문에, 그 표면상은 기본적으로는 다른 물성의 영향을 받지 않는다.[16,17] 그러나 절연층의 표면형상은 반드시 절연체의 막두께 분포와는 일치하지 않기 때문에, 이것을 가지고 절연체를 평가하는 것은 가능하지 않다. contact 방식의 AFM을 이용한 표면주사는 원자간력을 이용해 제어하면서 cantilever-시료간에 일정전압을 인가한다. 이 경우, cantilever는 언제나 절연층 표면과 접촉하고 있기 때문에, cantilever-시료간에 흐르는 전류는 순수하게 절연층만을 개입한 터널링 전류가 된다. 따라서, 이것을 직접 mapping하는 것에 의해, 절연체의 장벽특성만을 반영한 전류분포를 얻는 것이 가능하다. 게다가 표면형상과 동시에 측정하기 때문에, 표면상과 전류상은 같은 영역에 있고 직접 비교하는 것이 가능하다.[18] 이런 방법은 이제까지 반도체의 gate 산화막에 일부 응용되고 있지만, 강자성 터널링 접합의 절연층 평가로서는 거의 행해지지 않고 있다.[5]

본 연구에서는 RLSA(Radial Line Slot Antenna)을 이용한 마이크로파 여기 프라즈마를 이용하여 강자성 터널링 접합을 제조한 후, Contact AFM(Atomic Force Microscope)을 이용하여 열처리에 따른 절연층 생성상태 변화의 관찰을 수행하였다.

2. 실험 방법

열산화막이 있는 Si기판 위에 Ta(5nm)/Cu(20nm)/Ta(20nm)/NiFe(2nm)/Cu(5nm)/$Mn_{75}Ir_{25}$(10nm)/$Co_{70}Fe_{30}$(2.5nm)/Al(0.8nm)의 터널링 접합을 Tsukishima Kikai Co. Ltd.에서 제작한 스파터 장치를 이용하여 대기중에 개방하는 것 없이 연속 성막하였다. 성막에는 DC magnetron sputter법을 이용하였으며, 막을 제작한 후 Kr+O_2 가스 분위기에서 RLSA(Radial Line Slot Antenna)를 이용한 2.45 GHz의 마이크로파 여기 프라즈마원을 이용하여 Al 표면에 대하여, 산화시간 7 sec, 투입전력밀도 1.1 W/cm^{2}의 조건에서 프라즈마 산화를 실시하였다. 성막전과 프라즈마 산화전의 진공도는 3×10^{-9} Torr 이하였다. 이때 순도 9N의 Kr 가스 및 O_2 가스를 사용하여 약 800 mTorr의 공정압에서 산화처리를 하였으며, 산소가스 농도는 3%로 하였다. Fig. 1에 RLSA(a)와 RLSA를 이용한 프라즈마 산화 챔버의 개략도(b)를 나타내었다.[13,14] 산화된 막은 성막 챔버로부터 AFM 챔버(JEOL, JSPM-4200)로 도입하여, 5×10^{-6} Torr 이하의 진공에서 보존하였으며, 도전성 cantilever로서 Pt를 coating한 Si cantilever를 사용하였다(MikroMasch, Ultrasharp CSC12/Pt/15). 열처리는 5×10^{-6} Torr 이하의 진공도에서 1 kOe의 자계를 인가하면서 1시간 동안 하였다. 절연층 장벽의 정보를 얻기 위하여 국소 전류-전압(I-V) 측정시 시료의 한점에 cantilever를 고정하고 측정하였다. 또한, 1개의 전류상에 대해서 5개 정도의 I-V 측정을 하였으며, 그것을 Simmons 식으로 분석하여 절연층 장벽의 정보를 구하였다.

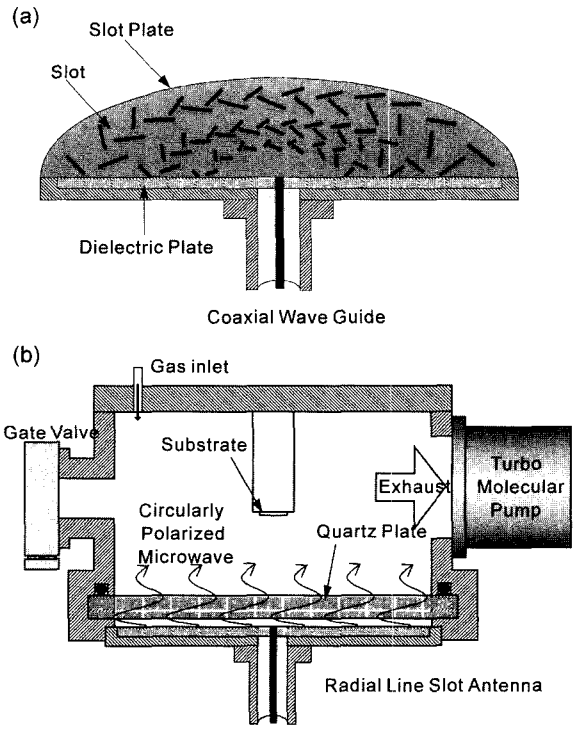

Fig. 1. Schematic configuration of (a) a radial line slot antenna(RLSA) and (b) a plasma oxidation chamber using the RLSA.

3. 결과 및 고찰

열처리 온도에 따른 강자성 터널링 접합의 절연층의 표면형상과 절연특성에 대해서 측정한 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 표시하였다. Fig. 2는 conductive AFM을 이용해서 300×300 nm^{2}의 영역에서 관찰한 강자성 터널링 접합의 절연층 표면의 표면상을 나타내고 있고, Fig. 3은 동시에 측정한 전류상을 나타내고 있다. 전류상에 있어서 conductance가 높은 부분, 즉 하얀 부분이 전류가 잘 흐르는 부분을 나타내고 있다. 우선, 제조 직후의 전류상을 보면 명암의 대비가 비교적 뚜렷하게 나타나고 있다.

이와 같은 전류상에 있어서의 명암의 대비는, 절연층 안을 터널링하는 전류치의 크기를 간접적으로 표시하고

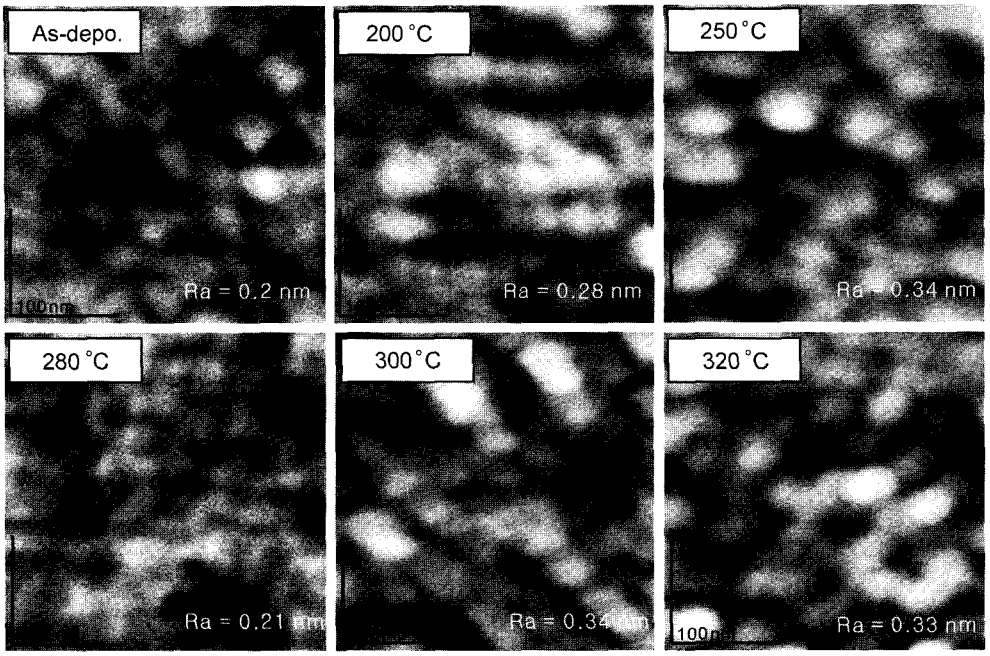

Fig. 2. Topographic images of the surface of a Ta/Cu/Ta/NiFe/Cu/$Mn_{75}Ir_{25}$/$Co_{70}Fe_{30}$/Al-oxide junction annealed at various temperatures. The scanning area is 300×300 nm^2.

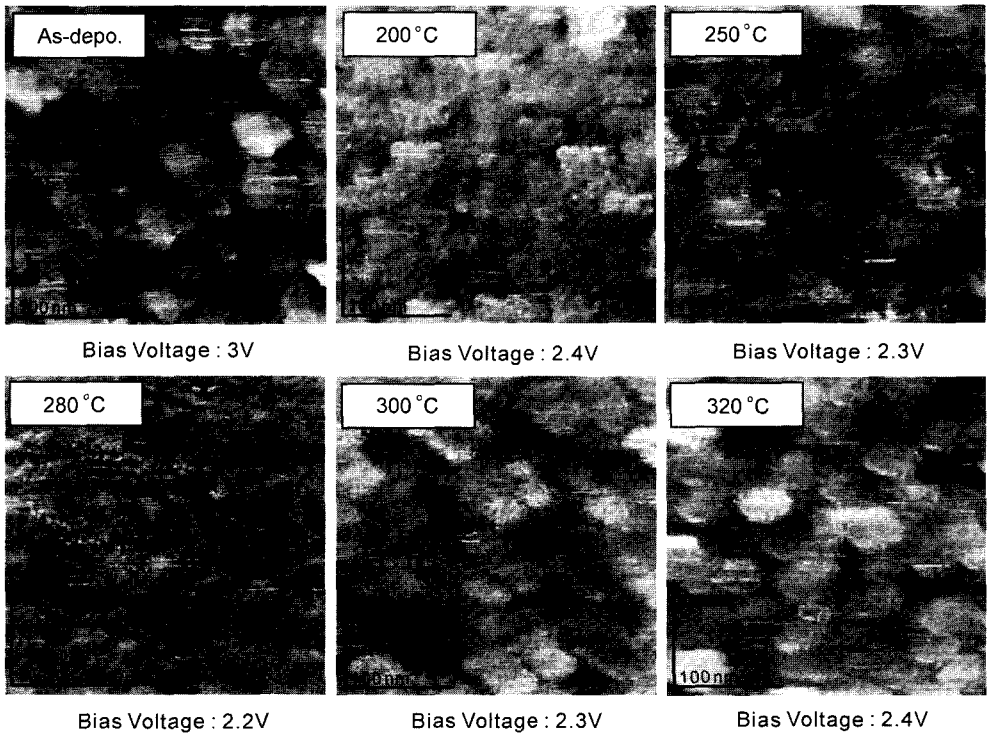

Fig. 3. Current images of the surface of a Ta/Cu/Ta/NiFe/Cu/$Mn_{75}Ir_{25}$/$Co_{70}Fe_{30}$/Al-oxide junction annealed at various temperatures. The scanning area is 300×300 nm^2.

있다. 즉, 300×300 nm^2라는 미세한 영역에서 절연특성(저항)의 면내분포를 표시하고 있다.[5] 한편, 표면상에 두드러진 구조는 보이지 않고, 또 전류상과 비교해 봐도 그 구조에는 서로 대응관계가 없는 것을 알 수 있다. 시료에 따라서는 전류상과 표면상의 구조에 대응을 보이는 것도 있으나, 그것은 절연막 내부의 산소 불균일에 의한 시료의 구조에 의존하고 있다고 생각된다.[19]

Fig. 2와 3에 표시되고 있는 표면상 및 전류상의 열처리 온도에 대응하는 변화를 살펴보면 전류상의 명암 대비에 차이가 있음을 알 수 있다. 즉, 터널링 접합의 제조

직후에는 전류상의 명암 대비가 비교적 분명하였으나, 온도가 올라가면서 그 대비가 감소하여 280°C 부근에서 가장 작게 나타나고 있다. 그러나, 280°C 이상으로 온도가 올라가면 명암의 대비가 다시 증가하여, 320°C에서는 명암의 차가 분명하게 나타나고 있다. Fig. 4는 각 열처리 온도에 있어서의 전류상의 단면 profile을 나타내고 있다. 이것을 보면 280°C에서는 전 범위에 걸쳐 대부분 균일한 값을 나타내고 있는 반면, 증착상태와 320°C의 전류상에서는 국소적으로 전류가 잘 흐르는 곳이 있음을 관찰할 수 있다. 한편, 표면상의 변화는 측정시 인가전압에 의한 cantilever-시료 사이의 정전기력에 의존하고 있는 부분이 있어서, 열처리에 따른 변화를 식별하는 것은 어렵고, 또한 그 변화로부터 무엇인가를 단정하는 것도 가능하지 않다. 따라서 열처리온도에 따른 전류상의 contrast의 변화가 무엇을 나타내고 있는가를 알기 위하여 다음과 같은 해석방법을 사용하였다.

저자들이 실시한 국소 전류-전압(I-V)의 측정 결과에 의하면, 전류상의 명암의 대비는 절연층의 Φ(barrier height)의 분포를 나타내고 있다.[20] 결국, 절연층의 밝은 부분은 그 장소에서의 Φ(barrier height)가 낮기 때문에 전류가 잘 흐르고, 역으로 전류상의 어두운 부분은 Φ(barrier height)가 높기 때문에 흐르는 전류가 적은 것이다.[21] 또한 측정한 어느 부분에서도 d(barrier thickness)는 거의 변하지 않고, 절연장벽의 Φ(barrier height)만이 변화하였다.[20] 그래서, 본 연구에서는 절연층의 d(barrier thickness)는 일정하다고 가정하고 전류상의 명암의 대비가 Φ(barrier height)에만 의존하고 있다고 가정하였다. 우선, Φ(barrier height)가 면내에 분포하고 있다고 가정하여 그 평균치를 구한다. 그 방법으로서, 절연장벽의 정보를 얻을 수 있는 국소 전류-전압(I-V) 측정을 *point contact*법으로 실시하였다.[19] 즉, 전류상을 측정한 $300\times300\ nm^2$의 영역 안에서 무작위로 추출한 점에서의 전류-전압(I-V) 측정을 실시하여, 그 점에 있어서의 Φ(barrier height)와 d(barrier thickness)를 Simmons 식을 사용해서 구하였다. 이때 1개의 전류상에 대해서 무작위로 5개 정도의 점을 추출해서 국소 전류-전압(I-V) 측정을 실시하여 각 점에 대한 절연장벽의 정보를 구하였고, 마지막에 이것들의 평균치를 계산하였다. 이러한 방법으로 각 시료의 면내에서의 Φ(barrier height)의 평균치, 즉 Φ_{ave}를 구하였다.

국소 전류-전압(I-V) 특성의 측정결과로부터 전류분포는 Φ(barrier height)의 분포에 의존하는 것을 알았다. 그래서 Φ(barrier height)가 가우시안 분포(gaussian distribution)에 따라 분산[19]하고 있다고 간주하고, 그 표준편차 σ_Φ를 파라메타로 하였다. 즉, Φ(barrier height)의 분포는 표준편차 σ_Φ를 가지고 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$P(\Phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_\Phi}\exp\left(\frac{-(\Phi(I)-\Phi_{ave})^2}{2\sigma_\Phi^{\,2}}\right) \quad (1)$$

여기서, Φ_{ave}는 Φ(barrier height)의 평균치를 나타내고 있으며, 국소 전류-전압(I-V) 측정으로부터 구한 것을 이용하였다. σ_Φ는 가우시안 분포의 표준편차(standard deviation)를 나타내고 있다. 측정시의 인가전압이 비교적 크기 때문에, 전류의 계산에는 이하에 표시한 Fowler-Nordheim의 Field-emission식[19]을 이용하였다.

$$I = A\frac{V^2}{\Phi D^2}\exp\left(-B\frac{D\Phi^{3/2}}{V}\right) \quad (2)$$

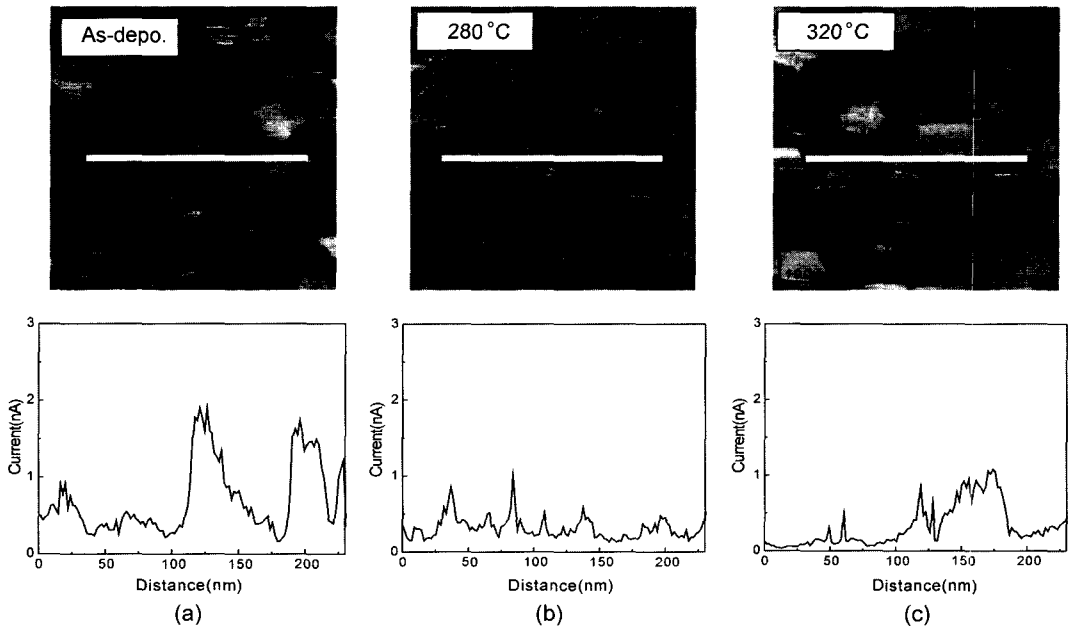

Fig. 4. Cross sectional line profiles from the electrical current images. (a) as-depo., (b) annealed at 280°C, and (c) annealed at 320°C.

여기서, I는 전류치, V는 측정전압이다. A는 cantilever와 시료의 접촉면적으로, 전류상으로부터 얻어진 전류분포의 중심치를 이용해서 구하였다. B는 cantilever의 형상을 표시하는 파라미터로, 0.5로 고정하였다.[22] D는 절연층의 d(barrier thickness)로서, 국소 전류-전압(I-V) 측정으로부터 구해진 평균치를 이용하였다. (1)과 (2)식으로부터 전류분포를 계산하고, 표준편차 σ_Φ를 파라메타로 하여 전류상으로부터 얻어진 전류분포(Fig. 5의 검정 사각형들)에 fitting시켰다. 위의 방법을 이용해서 계산한 전류분포곡선의 fitting 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 또한, 국소 전류-전압(I-V) 측정으로부터 얻어진 Φ(barrier height)의 평균치(Φ_{ave})와 fitting에 의해 얻어진 반치폭 σ_Φ도 아울러 그림안에 표시하였다. 열처리 온도에 따른 fitting 계산 결과는 전류상으로부터 얻어진 전류분포형상을 잘 재현하고 있다. 즉, 전류상의 명암의 차가 제일 작은 280°C에서 Φ(barrier height)의 평균치(Φ_{ave})는 2.9 eV까지 증가하고, 표준편차 σ_Φ는 0.1 eV로 감소하고 있다. 이와 달리, 280°C 이상으로 온도가 올라가면, Φ(barrier height)의 평균치(Φ_{ave})는 감소하며, 표준편차 σ_Φ가 증가하고 있다. 즉, 전류상의 명암의 대비가 제일 적은 280°C에서 Φ(barrier height)의 평균치(Φ_{ave})는 최대로 상승하며, Φ(barrier height)의 분산치는 최소로 감소한다. 이것은 280°C의 열처리에 의해 절연층 내부의 산소와 Al 원자의 상호확산이 진행되어 조성 불안정이 적은 막이 형성된 때문이라고 생각된다.

이상의 결과로부터, 각각의 열처리에 따른 산화의 진행과정의 차이를 다음과 같이 고찰할 수 있다. Fig. 6에 온도변화에 따라 일어날 가능성이 있는 절연층의 산화 mechanism의 model을 나타내었다. Fig. 6(a)와 같이 증착상태에서는 RLSA(Radial Line Slot Antenna)를 이용한 마이크로파 여기 프라즈마에 의해 Al의 결정립계와 결정립 내부에서 산화가 일어난다고 생각된다. 그 후, 280°C의 열처리에 의해 Fig. 6(b)와 같이 산소가 원자 level에서 가장 균일한 농도분포를 이루어 높은 Φ(barrier height)와 낮은 표준편차 σ_Φ를 가지는 균일한 절연장벽이 형성되었다고 생각된다. 그러나, 300°C 이상에서 열처리 하면 Fig. 6(c)에 나타낸 것처럼 불균일한 산소농도분포를 형성한다고 생각할 수 있다. 즉, 산소가 충분

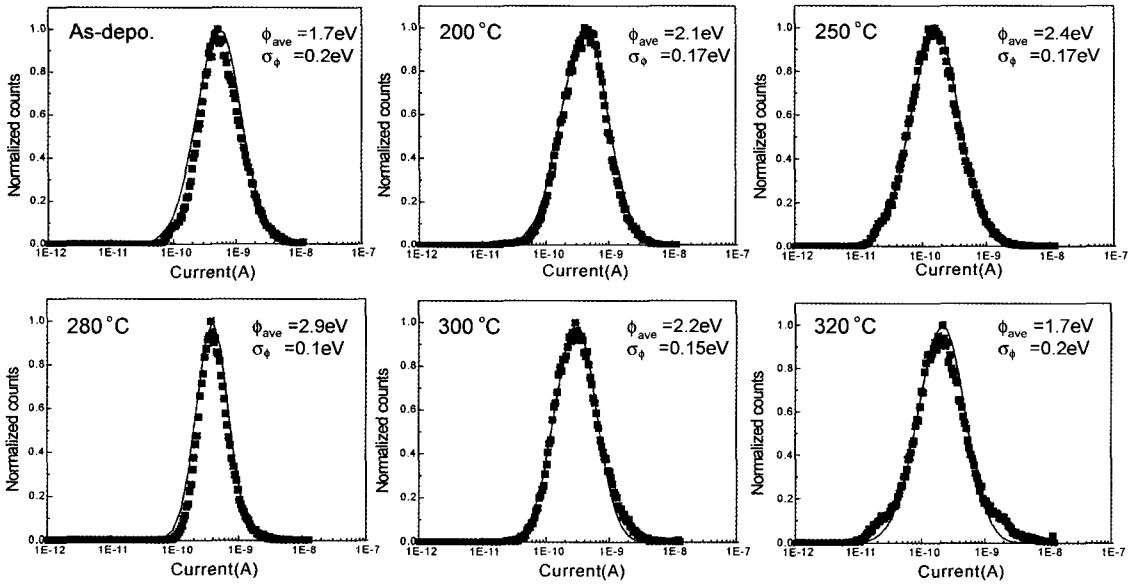

Fig. 5. Current distribution statistically calculated from the electrical current images is indicated by squares. Solid lines are the fitting results considering the Gaussian distribution of barrier height for the junction annealed at various temperatures.

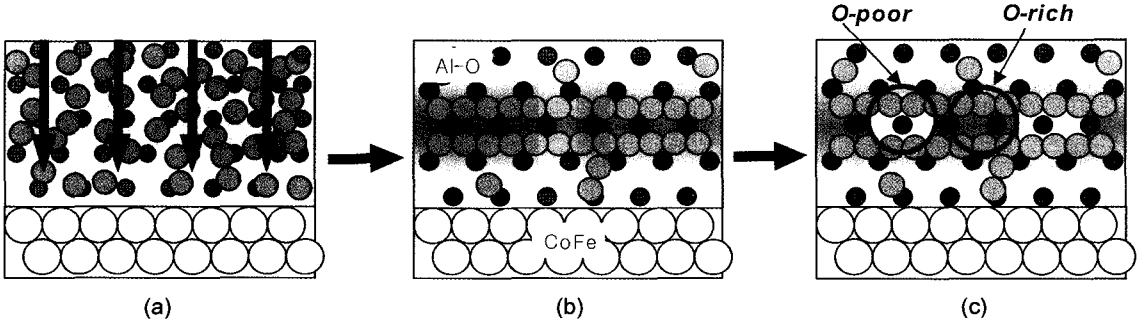

Fig. 6. Schematic illustrations of the oxidation process of the junction annealed at various temperatures. (a) as-depo., (b) 280°C and (c) 300°C.

한 Φ(barrier height)의 높은 부분과 산소가 불충분한 Φ(barrier height)의 낮은 부분으로 분리되면서 절연장벽 Φ(barrier height) 평균치(Φ_{ave})의 감소와 그 표준편차 σ_{Φ}의 증가를 초래하고 있다고 생각되며, 이로 인해 접합 전체의 TMR비가 감소될 것으로 예상된다.

4. 결 론

RLSA(Radial Line Slot Antenna)를 이용한 마이크로파 여기 프라즈마를 이용하여 강자성 터널링 접합을 제조한 후, Contact-mode AFM(Atomic Force Microscope)을 이용하여 절연층의 표면을 주사해 열처리에 따른 절연층 생성상태 변화의 관찰을 수행하였다. 열처리 온도에 따라서 강자성 터널링 접합의 절연막의 상태가 크게 변화하는 것을 관찰하는 것이 가능하였으며, 시료의 열처리에 따른 TMR비의 증가에는 절연층의 Φ(barrier height)의 평균치의 증가와 그 분포의 표준편차 σ_{Φ}의 감소가 필요하다고 생각된다.

감사의 글

본 연구는 충남대 고기능성자성재료연구센터의 연구지원에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

1. H. F. Hanm M.Oogane, H. Kubota, Y. Ando and T. Miyazaki, Appl. phys. Lett., **77**, 283 (1991).
2. H. F. Han, T. Daibou, M. Kamijo, K. Yaoita, H.Kubota, Y. Ando, T. Miyazaki, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, L439 (2000).
3. S. Tehrani, J. M. Slaughter, E.Chen, N. Durlam, J. Shi and M. Deherrera, IEEE Trans. Magn., **35**, 2814 (1999).
4. J. C. Slonczewski, Phys. Rev. **B 39**, 6995 (1989).
5. Y. Ando, H. Kameda, M. Hayashi, H. Kubota and T. Miyazaki, J. Magn. Soc. Japan, **24**, 611 (2000).
6. X. F. Han, T. Daibou, M. Kamijo, K. Yaoita, H. Kubota, Y. Ando and T. Miyazaki, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, L439 (2000).
7. H. Kubota, T. Watabe, Y. Fukumoto and T. Miyazaki, J. Magn. Soc. Japan, **23**, 67 (1999).
8. S. Yuasa, T. Sato, T. Tamura, Y. Suzuki, H. Yamamori, K. Ando, T. Katayama, Europhys. Lett., **52**, 344 (2000).
9. E. Nakashio, J. Sugawara, S. Onoue, S. Kumagai, IEEE Trans. Magn., **36**, 2812 (2000).
10. N. Goto and M. Yamamoto, Inst. Electr. Commnu. Eng. Tech. Rep., **AP80-57**, 43 (1980).
11. T. Yamamoto, N. T. Chien, M. Ando, N. Goto, M. Hirayama and T. Ohmi, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, 2082 (1999).
12. Y. Saito, K. Sekine, M. Hirayama and T. Ohmi, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, 2329 (1999).
13. T. Ohmi and S. Sugawa, M. Hirayama and Y. Saito, Jpn. J. Appl. Phys., **69**, 1200 (2000).
14. K. Nishikawa, S. Ogata, T. Syoyama, W.S. Cho, T.S. Yoon, M. Tsunoda and M. Takahashi, Journal of Magnetics, **7**(3), 63 (2002).
15. R. Wiesendanger, M. Bode, R. Dombrowski, M. Getzlaff, M. Morgenstern and C. Wittneven, Jpn. J. Appl. Lett., **37**, 3769 (1998).
16. A. Olbrich, B. Ebersberger and C. Boit, Appl. Phys. Lett., **73**, 3114 (1998).
17. V. Da Costa, F. Bardou, C. Beal, Y. Henry, J. P. Bucher and K. Ounadjela, J. Appl. Phys., **83**, 6703 (1998).
18. M. Hayashi, Y. Ando, H. Kubota and T. Miyazaki, J. Magn. Soc. Japan, **25**, 759 (2001).
19. Y. Ando, H. Kameda, H. Kubota and T. Miyazaki, J. Appl. Phys., **87**, 5206 (2000).
20. T.S. Yoon, M. Tsunoda, M. Takahashi, Ying Li, C.G. Kim and C.O. Kim, Journal of the Korean Magnetics Society (in press).
21. Y. Ando, H. Kameda, H. Kubota and T. Miyazaki, Jpn. J. Appl. Phys., **38**, L737 (1999).
22. Y. Ando, H. Kubota, M. Hayashi, M. Kamijo, K. Yaoita, A. C. C. Yu, X-F. Han and T. Miyazaki, Jpn. J. Appl. Phys., **39**, 5832 (2000).