

질화법으로 제작한 강자성 터널링 접합의 국소전도 및 자기저항 특성

윤대식^{*,**} · Masakiyo Tsunoda^{**} · Migaku Takahashi^{**} · 박범찬^{*} · 이영우^{*} · 이영^{***} · 김종오^{*†}

^{*}충남대학교 고기능성 자성재료 연구센터

^{**}Department of Electronic Engineering, Tohoku University

^{***}Institute of Materials, School of Materials Science and Engineering, Shanghai University

Local Investigation and Magnetoresistance Properties of Co-Fe/Al-N/Co-Fe Tunnel Junctions Nitrided by Microwave-excited Plasma

Tae Sick Yoon^{*,**}, Masakiyo Tsunoda^{**}, Migaku Takahashi^{**}, Bum Chan Park^{*},
Young-Woo Lee^{*}, Ying Li^{***} 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

(2004년 1월 8일 받음, 2004년 2월 20일 최종수정본 받음)

Abstract Tunnel junctions with Al-N barriers fabricated by microwave-excited plasma were studied. When the Al thickness, nitridation time, and annealing temperature were 1 nm (0.8 nm), 50 s (35 s), and 280°C (300°C), TMR ratio and resistance-area product (RA) were 49% (34%) and $3 \times 10^4 \Omega \mu\text{m}^2$ ($1.5 \times 10^4 \Omega \mu\text{m}^2$), respectively. In order to clarify the annealing temperature dependence of TMR ratio, the local transport properties were measured for Ta 5 nm/Cu 20 nm/Ta 5 nm/Ni₇₆Fe₂₄ 2 nm/Cu 5 nm/Mn₇₅Ir₂₅ 10 nm/Co₇₁Fe₂₉ 4 nm/ Al-N junction with Al thickness of 0.8 nm and nitridation time of 35 s at various temperatures. The increase of TMR ratio after annealing at 300°C, where the TMR ratio of the corresponding MTJ had the maximum value of 34%, can be well explained by the enhancement of the average barrier height (ϕ_{ave}) and the reduction of its fluctuation. After further annealing at 340°C, the leakage current was observed and the TMR ratio decreased

Key words Al-N barriers, TMR, Local transport

1. 서 론

차세대 비휘발성 메모리로서 기대되고 있는 MRAM (magnetic random access memory)은 터널링 자기 저항 (TMR) 효과를 이용한 디바이스이다.¹⁾ MRAM은 비휘발성, 대용량성, 반복쓰기·지우기 회수의 제한이 없다는 특징을 가지고 있기 때문에, 그 실현을 향한 연구개발이 활발히 진행되고 있다.²⁾ 강자성 터널링 접합(MTJ)에 있어서 높은 TMR(tunnel magnetoresistance)비를 유지하기 위해 두 강자성층의 스핀 분극율을 높게 유지하는 것은 필수 불가결이다.³⁾ 현재, 자성막 위에 극박(~1 nm)의 금속 Al막을 증착시킨 후에, 산소 플라즈마를 이용하여 절연층을 산화시키는 플라즈마 산화법은, 높은 TMR비가 얻어지기 쉽기 때문에 터널링 장벽의 형성방법으로 적합하다고 일반적으로 생각되고 있다.⁴⁾ 높은 TMR비와 낮은 저항을 갖는 소자를 제조하기 위해서는, 극박의 금속 Al막의 산화과정에 있어서, 하부 강자성층의 표면을 산화시키는 것 없이, 금속 Al막을 정밀하게 제어해서 산화시키지 않으면 안된다. 이제까지 저자들은 RLSA(radial

line slot antenna)를 이용한 마이크로파 여기 플라즈마에 의해, 1.5 nm의 Al막을 산화시켜서 형성한 Co-Fe/Al-O/Co-Fe 강자성 터널링 접합에서, 약 60% 정도의 큰 TMR비가 실온에서 얻어지는 것을 보고하고 있다.^{5,6)} 이와 같은 큰 TMR비가 얻어지는 원인으로, 마이크로파 여기 플라즈마의 낮은 전자온도에 기인하는 공간전위의 저하와, 산소에 혼합되는 inert 가스의 차이에 의한 플라즈마 안에서의 산화종의 변화를 생각할 수 있다. 또한, Kr의 혼합에 의해 여기되는 원자상 산소 radical(O¹D)이 Al의 산화속도를 향상시킨 결과, 금속 Al막의 결정립계와 결정립안에서의 차이가 적게 되어 균질한 산화막이 형성되었다고 생각된다.⁶⁾ 그러나, 금속 Al의 막두께를 감소시킨 경우에도 똑같은 결과가 얻어질까에 대해서는 주의 깊은 검토가 필요하다. 특히, 강한 활성상태의 원자상 산소 radical이 극박 금속막 산화과정의 정밀한 제어를 곤란하게 만들 가능성도 배제할 수 없다. 한편, 일반적으로 TMR 소자의 절연층 재료로서 이용되고 있는 Al-O 대신 Al-N를 사용하면, 금속원소의 산소가스와 질소가스에 대한 친화성의 차이 및, 산화물 또는 질화물에서의 가스 원소 확산계수의 차이 등에 의해 금속 Al 박막의 질화과정이 산화과정과 비교해서 완만하게 진행되는 것이 예상되어, TMR 소자의 절연층으로서 적합하다고 생각되

[†]E-Mail : magkim@cnu.ac.kr

어진다. 이제까지, Co-Fe/Al-N/Co-Fe의 구조를 갖는 MTJ의 터널링 자기저항효과가 검토되어 오고 있지만, 문헌에 있어서의 TMR비의 최대치는 33% 정도이고, Al-O를 이용한 경우의 50% 이상의 높은 TMR비에 비교하면 뒤떨어지기 때문에, 질화 Al을 이용한 연구는 많이 수행되고 있지 않다.⁷⁾

본 연구에서는, 절연층으로 Al-N를 사용한 강자성 터널링 접합을 마이크로파 여기 플라즈마를 이용하여 제조한 후, conductive AFM(atomic force microscope)⁸⁾을 이용하여 열처리에 따른 Al-N 절연층의 국소전도 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

열산화막이 있는 Si기판 위에 Ta 5 nm/Cu 20 nm/Ta 5 nm/Ni₇₆Fe₂₄ 2 nm/Cu 5 nm/Mn₇₅Ir₂₅ 10 nm/Co₇₁Fe₂₉ 4 nm/Al(0.8, 1, 1.5 nm)-N/Co₇₁Fe₂₉ 4 nm/Ni₇₆Fe₂₄ 20 nm/Ta 5 nm의 터널링 접합을 Tsukishima Kikai Co. Ltd.에서 제작한 스카터 장치에 이용하여 대기중에 개방하는 것 없이 연속 성막하였다. 성막에는 DC magnetron sputter법을 이용하였으며, 막을 제작한 후 Ar+N₂, Kr+N₂ 가스분위기에서 RLSA(radial line slot antenna)를 이용한 2.45 GHz의 마이크로파 여기 플라즈마를 이용하여 Al 표면에 대하여, 질화시간 15 s~120 s, 공정압 약 1 Torr, 질소가스 농도 5%, 투입전력밀도 1.1 W/cm²의 조건에서 플라즈마 질화를 행하였다. 성막전과 플라즈마 질

화전의 진공도는 3×10⁻⁹ Torr 이하였다. 적층막은 photolithography 공정을 이용하여, 25~2500 μm² 크기의 접합으로 가공하였다. 접합은, 1 kOe의 자계를 인가하면서 각 온도에서 열처리를 행한 후, 실온에서 4-point probe를 사용하여 TMR 특성 및 바이어스 전압 의존성을 측정하였다. 또한, 국소전도특성 평가를 위하여 Ta 5 nm/Cu 20 nm/Ta 5 nm/Ni₇₆Fe₂₄ 2 nm/Cu 5 nm/Mn₇₅Ir₂₅ 10 nm/Co₇₁Fe₂₉ 4 nm/Al(0.8 nm)-N의 터널링 접합을 Ar+N₂ 가스분위기에서 35 s 플라즈마 질화를 실시한 후, 성막 챔버로부터 AFM 챔버(JEOL, JSPM-4200)로 도입하고, 5×10⁻⁶ Torr 이하의 진공에서 도전성 cantilever(Mikro-Masch, Ultrasharp CSC12/Pt/15)를 사용하여 측정하였다. 열처리는 5×10⁻⁶ Torr 이하의 진공도에서 1 kOe의 자계를 인가하면서 300°C와 340°C에서 1시간 동안 행하였다. 절연층 장벽의 정보를 얻기 위하여 국소 전류-전압(I-V)측정시 시료의 한점에 cantilever를 고정하고 측정하였다. 또한, 1개의 전류상에 대해서 10개 정도의 I-V 측정을 하였으며, 그것을 Simmons 식으로 분석하여 절연층 장벽의 정보를 구하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 여러 가지 조건하에서 제작한 질화 MTJ 소자의 TMR비, 저항×접합면적(RA), 장벽높이(barrier height), 장벽두께(barrier width)의 열처리 온도 의존성을 나타낸다. Inert 가스로 Ar 및 Kr을 이용한 양쪽 모두,

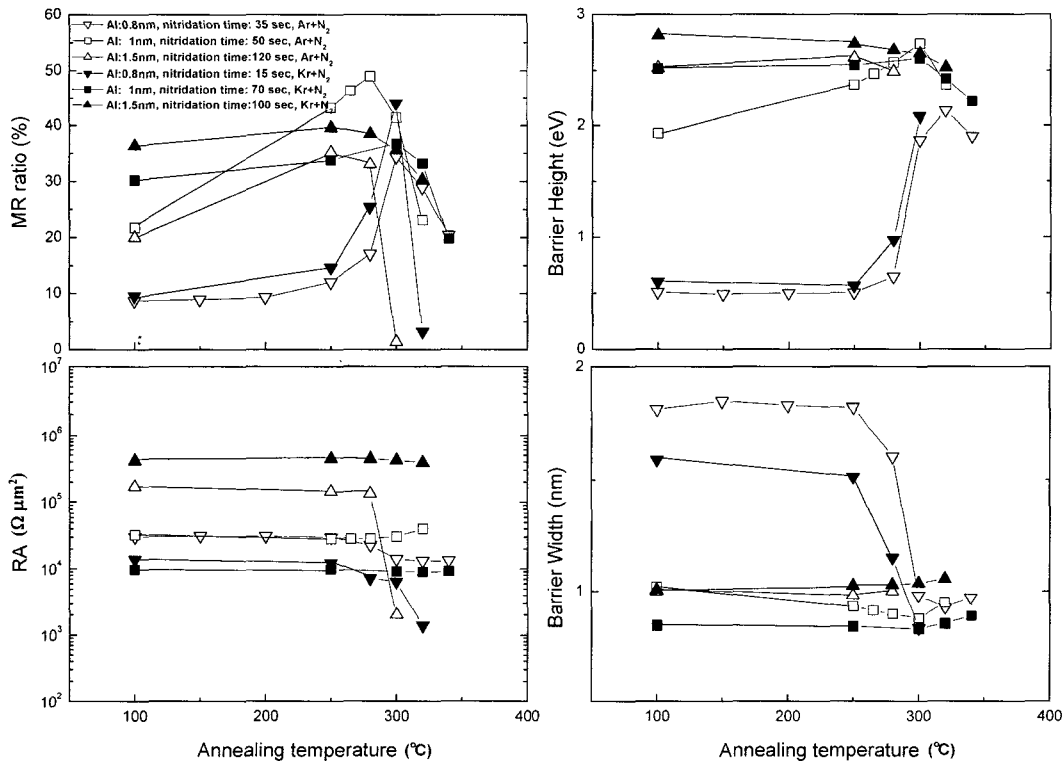


Fig. 1. Annealing temperature dependence of TMR ratio, resistance-area product (RA), barrier height, and barrier width for the MTJs with various nitridation condition and metal Al layer thickness of 0.8 nm (inverse triangle), 1 nm (square), and 1.5 nm (triangle). Ar+N₂ (open symbols) and Kr+N₂ plasma are used to nitride the junctions.

각각의 금속 Al 두께에 있어서 비교적 큰 TMR비가 얻어진 최적화된 질화 조건의 소자를 보여주고 있다. 우선, inert gas로 Ar을 이용한 경우(그림안 ∇ , \square , \triangle)에 대해서 살펴본다. $d_{Al}=1.5$ nm의 경우(그림안 \triangle), 제작 직후의 상태에서 20% 정도의 TMR비를 보이다가 열처리 온도의 증가에 동반해서 증가하며, 250°C의 열처리 온도에서 종래의 Al-N를 절연층으로 사용하여 제작한 강자성 터널링 접합의 최대 보고치와 같은 정도인 35%의 MR비를 나타낸다. $d_{Al}=1$ nm의 경우(그림안 \triangle)에도 열처리 온도의 증가에 동반해서 TMR비가 증가하는 경향은 같지만, TMR비 극대치의 증가(49%) 및 열처리 온도의 상승(280°C)이 발견된다. 실온에서 49%의 TMR비는, 이제까지 보고된 Al-N를 절연층으로 이용하여 제작한 어느 MTJ 소자들의 TMR비 보다 크며, Al-O를 절연층으로 사용한 MTJ들과도 동등한 값이다. 더욱이, 금속 Al막의 두께를 0.8 nm(그림안 ∇)로 저감하면, TMR비의 최대치(34%)는 감소하지만, 최대치를 나타내는 열처리 온도는 300°C까지 상승하고 있다. TMR 소자의 RA는 열처리 온도의 상승에 대해서 거의 일정하거나 조금 감소하는 경향을 나타내고 있으며, inert가스를 Kr으로 변경한 경우에도 TMR비에 있어서의 변화의 경향은 거의 같다. 이상으로부터, Fig. 1에 나타낸 질화 MTJ막에서는, 각각의 두께를 가진 금속 Al막에 대해서, 적절한 질화가 실현되어 높은 TMR비를 보인다고 생각된다.⁷⁾ 산화시간 35 s, $d_{Al}=0.8$ nm, Ar+N₂ 플라즈마를 가지고 제작한 강자성 터널링 접합(Fig. 1의 ∇)의 열처리 온

도에 따른 절연층 표면에서 동시에 측정된 표면상과 전류상을 Fig. 2에 나타내었다.

300×300 nm²의 영역에서 측정된 표면상과 전류상의 열처리 온도에 대응하는 변화를 살펴보면, 표면상의 경우 두드러진 변화는 관찰되지 않지만, 전류상에서는 명암 대비에 차이가 있음을 알 수 있다. 즉, 터널링 접합의 제조직후에는 전류상의 명암 대비가 비교적 분명하였으나, 열처리 온도 300°C에서 그 대비가 감소하고 있다. 그러나, 340°C의 열처리 후 명암의 차가 다시 분명히 나타나고 있다. 이와 같은 전류상에 있어서의 명암의 대비는, 절연층 안을 터널링하는 전류치의 크기를 간접적으로 표시하고 있다. 즉, 300×300 nm²라는 미세한 영역에서 절연특성(저항)의 면내분포를 표시하고 있다.³⁾ 한편, 표면상과 전류상의 구조에는 서로 대응관계가 없는 것을 알 수 있다. 시료에 따라서는 표면상의 구조에 대응하는 것도 있으나, 그것은 절연막 내부의 산소 불균일에 의한 시료의 구조에 의한다고 생각된다.

열처리 온도에 따른 명암의 대비와 TMR비의 관련성을 조사하기 위하여, 이하의 계산을 행하였다. 저자들이 실시한 국소 전류-전압(I-V)의 측정 결과에 의하면, 전류상의 명암의 대비는 절연층의 장벽높이(barrier height)의 분포를 나타내고 있다.^{3,4)} 즉, 측정된 어느 부분에서도 장벽두께(barrier width)는 거의 변화하지 않고, 장벽높이(barrier height)만이 변화하였다. 그래서, 장벽높이(barrier height)가 표준편차 σ_b 를 가지고 가우시안 분포(gaussian distribution)에 따라 분산⁴⁾하고 있다고 가정하였다. 측정

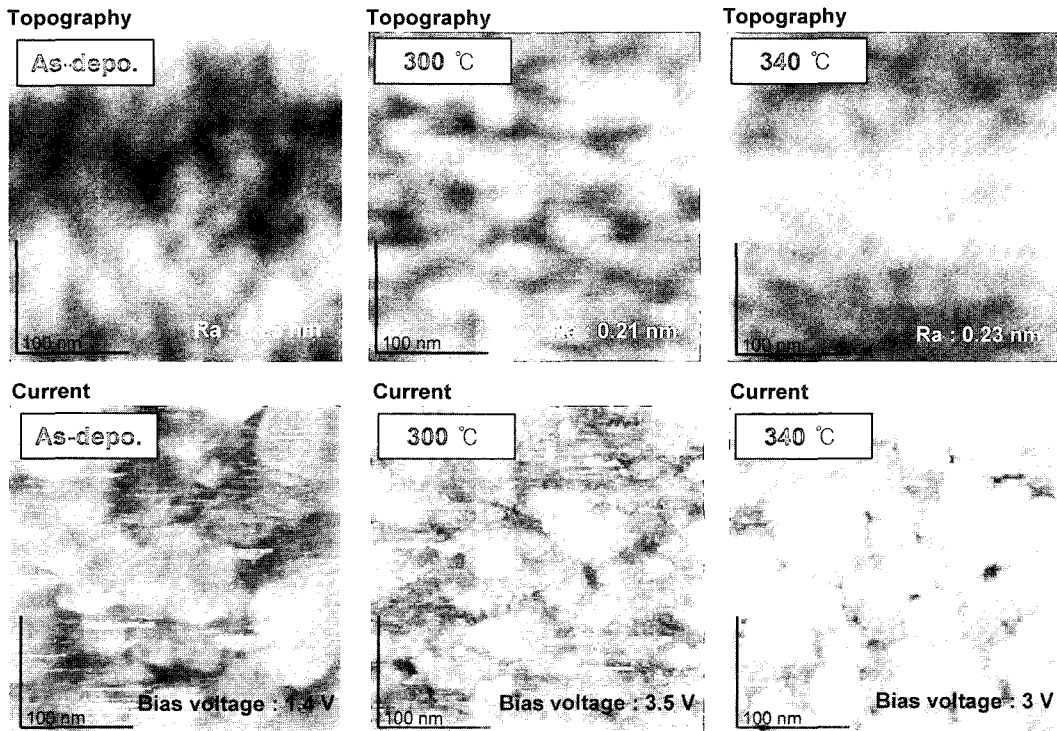


Fig. 2. Typical topographical and electrical images measured simultaneously for Ta 5 nm/Cu 20 nm/Ta 5 nm/Ni₇₆Fe₂₄ 2 nm/Cu 5 nm/Mn₇₅Ir₂₅ 10 nm/Co₇₁Fe₂₉ 4 nm/Al(0.8 nm)-N junction annealed at various temperatures. The nitridation time and scanning area are 35 s and 300×300 nm², respectively.

시의 인가전압이 비교적 크기 때문에, 전류의 계산에는 Fowler-Nordheim식을 사용, cantilever의 형상, cantilever와 시료의 접촉면적을 fitting 파라미터로 하였다.⁷⁾ 위의 방법을 이용하여 계산한 전류분포곡선의 fitting 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 또한, 국소 전류-전압(I-V) 측정으로부터 얻어진 장벽두께(barrier thickness)의 평균치 D , 장벽높이(barrier height)의 평균치(ϕ_{ave})와 fitting에 의해 얻어진 반치폭 σ_ϕ 도 아울러 그림안에 표시하였다. 증착상태와 300°C에서의 fitting 계산 결과는 전류상으로부터 얻어진 전류분포형상을 잘 재현하고 있다. 그러나 340°C의 경우, 전류분포형상은 비대칭적이며 고전류측에서 계산곡선과 일치하고 있지 않다. 전류상의 명암의 차가 제일 작은 300°C에서 ϕ_{ave} 는 2.04 eV까지 증가하고, σ_ϕ 는 0.2 eV로 감소하고 있지만, 340°C에서는 σ_ϕ 가 0.3 eV로 증가하고 있다. 즉, 전류상의 명암 대비가 제일 작은 300°C에서 ϕ_{ave} 는 증가하며, 장벽높이(barrier height)의 분산치 σ_ϕ 는 감소하고 있다.

이상의 결과로부터, 열처리에 따른 질화의 진행과정을 다음과 같이 고찰할 수 있다. 증착상태에서는 마이크로파 여기 플라즈마 질화법에 의해 Al의 결정립계부터 질화가 진행될 것이다. 그 결과, 결정립계는 질화가 충분히 진행되어 안정한 Al 질화막이 형성되는 것에 비해서, 결정립 안에는 질소가 불충분하게 되어 불안정한 Al 질화막이 형성된다.⁸⁾ 그 후, 300°C의 열처리에 의해 질소가 원자 level에서 가장 균일한 농도분포를 이루어 낮은 표준편차 σ_ϕ 를 갖는 균일한 절연장벽이 형성되었다고 생각된다.^{3,4)} 340°C에서는, 절연층과 전극사이의 계면 혼합과 Mn 확산에 의한 낮은 장벽높이(barrier height)의 국소적인 생성과 전극하부의 결정립 성장에 의한 장벽두께(barrier thickness)의 감소가 leakage current를 초래하고 있으며, 그 결과, 표준편차 σ_ϕ 증가에 따른 집합 전체의 TMR비가 감소하였다고 사료된다. 따라서, 300°C의 열처리 후 34%의 높은 TMR비는 장벽높이(barrier height)의 평균치(ϕ_{ave})의 증가와 그 표준편차(σ_ϕ)의 감소에 의해 잘 설명된다.

Fig. 4는 강자성 터널링 접합(Fig. 1의 ∇)의 TMR비, 장벽높이(barrier height), 바이어스 전압(V_h)의 열처리 온도 의존성을 나타낸 것이다. 열처리 온도에 따라 MR비

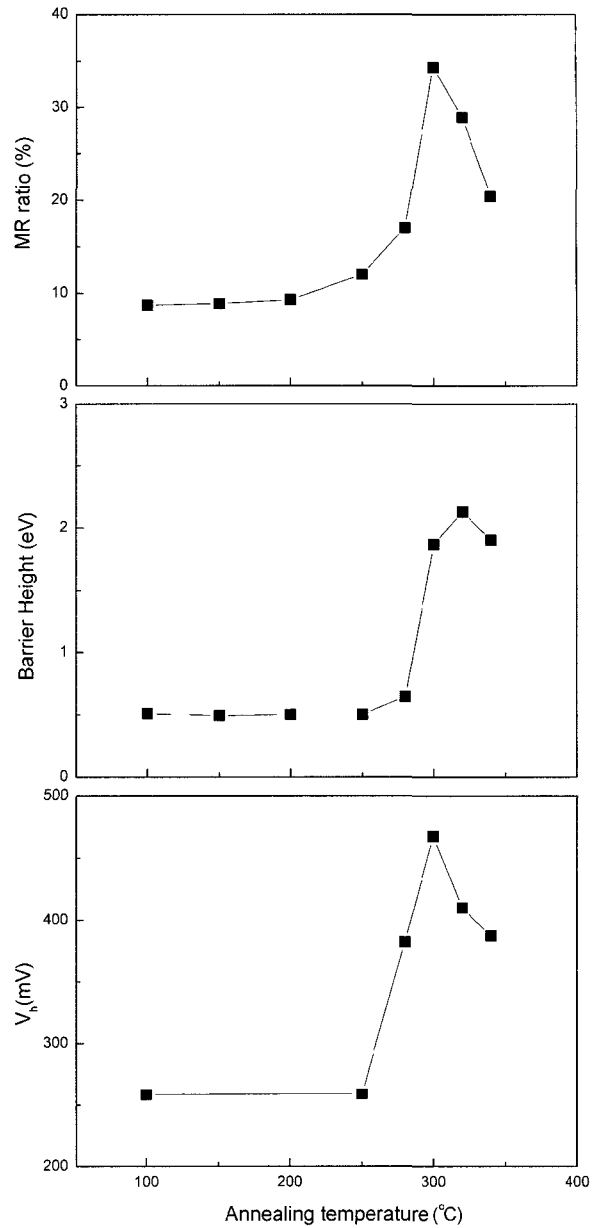


Fig. 4. Annealing temperature dependence of bias voltage (V_h), barrier height, and TMR ratio for Ta 5 nm/Cu 20 nm/Ta 5 nm/ $Ni_{76}Fe_{24}$ 2 nm/Cu 5 nm/ $Mn_{75}Ir_{25}$ 10 nm/ $Co_{71}Fe_{29}$ 4 nm/Al(0.8 nm)-N/ $Co_{71}Fe_{29}$ 4 nm/ $Ni_{76}Fe_{24}$ 20 nm/Ta 5 nm junction with the nitridation time of 35 s. V_h is defined as the voltage at which the TMR ratio decreases to its half value.

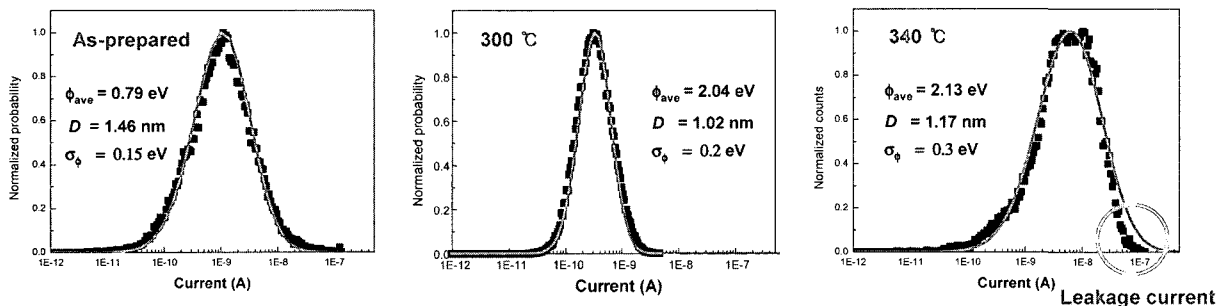


Fig. 3. Current distribution statistically calculated from the electrical current images is indicated by squares. Solid lines are the best-fitted results considering the gaussian distribution and F-N equation.

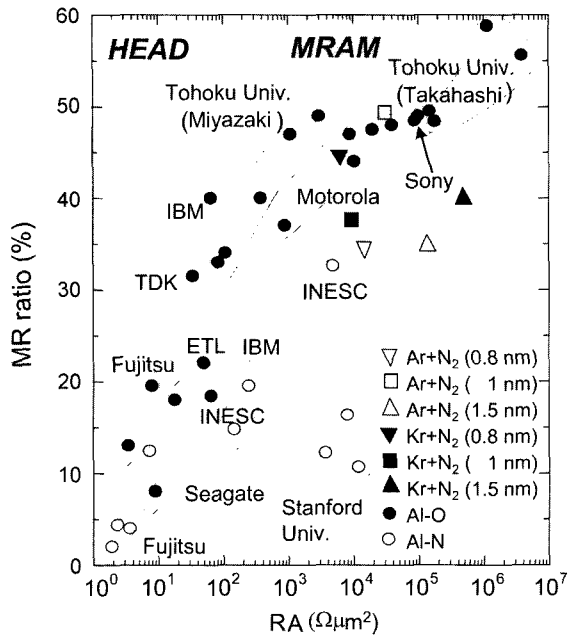


Fig. 5. TMR ratio as a function of resistance-area (RA) product for MTJs fabricated with various conditions of nitridation or oxidization. Each symbols indicate results obtained by our group and those reported by other groups. The values required for magnetoresistive reading head and MRAM are also shown in the figure.

와 장벽높이(barrier height)가 증가하면서 동시에 V_H 도 증가하는 경향을 관찰할 수 있다. 300°C의 열처리 후, 소자의 장벽높이는 1.9 eV에 도달하고 있으며, 이때 470 mV 정도의 매우 높은 V_H 가 얻어지고 있다. 이것은 마이크로파 여기 플라즈마 질화법에 의해 결함이 없는 균일한 Al-N 절연층이 형성되어, 높은 TMR비와 낮은 바이어스 전압 의존성, 그리고 높은 내열성을 갖는 강자성 터널링 접합의 생성에 기인한다고 생각된다.

Fig. 5는 본 연구에서 얻어진 결과를 MR비와 저항×접합면적(RA)의 관계로 보여주고 있다. ● 및 ○은 각각, Al-O과 Al-N를 절연층으로 사용하여 제작한 MTJ들로 다른 연구기관에서 보고된 결과들이다. Ar+N₂ 플라즈마를 사용하여 제작한 소자(d_{Al} =1 nm, 그림안 □)와 Kr+N₂ 플라즈마를 사용하여 제작한 소자(d_{Al} =0.8 nm, 그림안 ▼)는 4승 전후에서 50%에 가까운 MR비를 나타

내고 있으며, 이는 MRAM의 조건을 거의 만족하고 있다. 또한, 이 MR비는 다른 질화 Al으로 제작한 TMR 소자들의 값보다 높고, 산화 Al의 값들과 같은 정도의 값이다. 이것으로부터 Al-N가 유효한 절연층 재료라는 것을 알 수 있다.

IV. 결 론

마이크로파 여기 플라즈마 질화법을 이용하여 제작한 강자성 터널링 접합의 자기저항 및 국소전도 특성을 평가하였다. Ar+N₂의 가스분위기에서 제조한 TMR 소자는, 약 50%의 높은 MR비와 $3 \times 10^4 \Omega \mu m^2$ 의 낮은 저항×접합면적(RA)을 실현해, Al-N가 강자성 터널링 접합의 유효한 절연층 재료라는 것을 보여주었다. 또한, conductive AFM에 의한 국소전도 특성 측정 결과, 장벽 높이의 평균치(ϕ_{ave})의 증대와 그 표준편차(σ_ϕ)의 감소에 의해 TMR비가 증가한다는 것을 알았다.

감사의 글

본 연구는 충남대 고기능성자성재료연구센터의 연구지원에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

1. S. S. S. Parkin, et al., J. Appl. Phys., **85**, 5828 (1999).
2. L. Pust, L. E. Wenger, R. A. Lukaszew, Y. Sheng, D. Litvinov, Y. Wang, C. Uher and R. Clarke, J. Appl. Phys., **85**, 5765 (1999).
3. T. S. Yoon, M. Tsunoda, M. Takahashi, C. G.. Kim and C. O. Kim, J. Kor. Magn. Soc., **13**, 47 (2003).
4. T. S. Yoon, M. Tsunoda, M. Takahashi, C. G.. Kim and C. O. Kim, Kor. J. Mater. Resea., **13**, 233 (2003).
5. K. Nishikawa, S. Ogata, T. Syoyama, W. S. Cho, T. S. Yoon, M. Tsunoda and M. Takahashi, J. Magnetism, **7**, 63 (2002).
6. M. Tsunoda, K. Nishigawa, S. Ogata and M. Takahashi, Appl. Phys. Lett., **80**, 3135 (2002).
7. T. S. Yoon, S. Yoshimura, M. Tsunoda, M. Takahashi and C. O. Kim, in press J. Magnetism.
8. T. S. Yoon, T. Shoyam, M. Tsunoda, M. Takahashi and C. O. Kim, submitted to J. Magn. Magn. Mater.