

## 열처리 공정에 따른 자기터널접합 소자내의 $\text{AlO}_x/\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 계면에서의 화학적 미세구조 분석

(The behavior of oxygen at  $\text{AlO}_x/\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$  interface  
of the magnetic tunnel junctions by the thermal treatment)

\*이동진, 이진원, 홍종일

서울특별시 서대문구 신촌동 134 연세대학교, 세라믹공학과

### I. 서론

상온에서 높은 자기터널저항비가 개발된 이후로 자기터널접합소자는 자기 재생헤드, 비휘발성 메모리등과 같은 수많은 응용이 가능한 소자로 각광받고 있다.[1] 이러한 자기터널접합소자의 최적화된 물성을 얻기 위해서는 배리어막과 하부 고정층이 이루는 계면을 우수하게 형성하는 것이 매우 중요하다. 우수한 계면을 형성하기 위해서 자기터널접합은 열처리 과정이 수반되어져 왔다.[2] 열처리 과정을 통한 소자 물성의 향상의 원인을 규명하기 위해서 수많은 연구 그룹에 의해서 x-ray photoelectron spectroscopy (XPS)나 auger electron spectroscopy (AES)을 이용해서 많은 연구가 수행되어져 왔지만, 파괴적인 분석방법으로 인해서 자기터널접합 소자의 정확한 미세구조의 분석이 매우 어려웠다.[2] 이에 본 연구는 near-edge x-ray absorption fine structure (NEXAFS)를 이용한 비파괴적인 방법을 통해서  $\text{AlO}_x/\text{Co}_{90}\text{Fe}_{10}$ 의 계면에 형성되어 있는 Co와 Fe의 미세구조를 화학적으로 분석하고, 이러한 분석결과를 통해서 열처리 과정이 자기터널접합 소자에 미치는 영향에 대해서 연구하였다.

### II. 실험 방법

본 실험을 하기 위해서 제작된 샘플은 다음과 같다.

(1) MTJs: Si substrate/SiO<sub>2</sub> 200/Ta 5/NiFe 2/PtMn 15/CoFe 1.8/Ru 0.9/CoFe 2.8/Al 1 / oxidation/CoFe 1.5/NiFe 3/Ta 10 (nm)

(2) NEXAFS: Si substrate/SiO<sub>2</sub> 200/Ta 5/Cu 10/CoFe 3/Al 1/oxidation/Ta 4 (nm)

상기의 시료 가운데 NEXAFS를 위한 시료의 경우 씨앗층으로 Cu를 사용하였으며, 이는 하부 CoFe 고정층에 (111) texture를 형성하기 위함이며, 동시에 MTJs의 씨앗층으로 존재하는 NiFe으로부터 형성되는 Fe과 CoFe으로부터 나오는 Fe을 서로 구별하기 위함이다. 그리고, 4 nm의 Ta을 보호층으로 사용하였다, 이는 하부의 배리어막을 외부로부터 보호하기 위함이며, XPS를 통해서 확인하였다. 상기의 시료는  $1.0 \times 10^{-7}$  Pa이하의 진공에서 증착을 하였으며, 외부자장이 8 kOe가 주어진 가운데  $1.0 \times 10^{-5}$  Pa이하의 진공에서 270 °C, 5시간동안 열처리를 수행하였다. Al 배리어막의 산화를 위해서 0.07 Pa의 산소분위기에서 RF power를 20 W 인가한 가운데 40초간 진행하였다. 또한 열처리 과정을 통한 effective barrier height 와 width의 변화를 분석하기 위해서 I-V 특성을 측정하였으며, 이는 외부자장이 10 kOe가 인가된 상태에서 측정하여 Simmons equation을 통해서 curve-fitting을 하였다.[3]

배리어막과 하부 고정층간의 계면에서의 Co와 Fe의 화학적 미세 구조에 대한 분석을 위해서 포항가속기 연구소의 U7 Undulator beamline에 있는 NEXAFS를 사용하였으며, Co와 Fe의 L-edge XAS를 얻기 위해서 total electron yield (TEY) mode를 사용하여 측정하였다. 또한 XAS의 절대적인 photon energy는 Chen et al에 의해 보고된 것을 이용해서 보정하였다.[4]

또한 배리어막 자체의 화학구조를 분석하기 위해서 XPS를 사용하였다. 그러나, 4 nm Ta은 하부에 존재하는 배리어막의 분석을 위해서 두껍기 때문에 wet etching을 이용하여서 표면의 Ta을 제거하였다. Wet etching과정 간에 배리어막에 피해를 주지 않기 위해서, 1% HF를 사용하였으며, wet etching 시간은 10초에서 300초까지 10초 간격으로 변화를 주면서 wet etching 시간을 최적화 하였다. 또한 이는 XPS의 Ta 4f, Al 2p, 그리고 Co 2p를 통해서 비파괴적인 분석법임을 확인하였다.

### III. 실험 결과

자기터널접합소자의 I-V 특성을 측정 후, Simmons equation을 이용해서 curve-fitting한 결과,[4] 열처리 전의 소자의 경우에는 effective barrier height가 1.4 eV, width는 9.6 Å으로 분석이 되었다. 반면에 열처리 후의 소자의 경우에 barrier height는 2.1 eV로 증가하였으며, width는 8.2 Å로 감소하는 것으로 분석되었다. 이러한 전기적/자기적 물성의 차이의 원인을 분석하기 위해서 배리어막 자체의 화학구조와  $\text{AlO}_x/\text{CoFe}$ 이 이루는 계면에서의 Co와 Fe의 미세구조를 화학적으로 분석하였다.

먼저, XPS를 통한  $\text{AlO}_x$  배리어막의 화학적 구조의 분석결과 열처리 전과 후의 배리어막은

모두 화학적으로 안정한 상인  $Al_2O_3$ 와 산소가 부족한 상인  $AlO_x$ 로 구성되어 있음을 확인하였다. 그러나,  $AlO_x$ 가 차지하는 비율은 열처리 전과 후가 모두 다르게 분석되었다. 열처리 전의 경우에는  $AlO_x$ 가 전체의 27%를 차지하였으며, 열처리 후에는  $AlO_x$ 가 감소하여 전체의 13%를 차지하는 것으로 분석되었다. 열처리 공정에 의해서 배리어막에 존재하는 산소가 부족한,  $AlO_x$ 상이 대부분 열역학적으로 안정한 상인  $Al_2O_3$ 으로 변화함을 알 수 있었다.

다음으로, 배리어막과 하부 고정층이 형성하는 계면에서의 Co와 Fe의 화학적 미세구조에 대한 분석을 하기 위해서 NEXAFS를 이용하였다. 이전의 XPS나 AES등을 이용한 보고는 파괴적인 방법을 이용하였기에 계면에서의 산화물형성에 대한 정확한 정보를 얻을 수 없었으며,[2] Rutherford back scattering (RBS)를 통한 산화물의 분석은 RBS의 depth resolution이 자기터널 접합 소자의 계면에 형성되는 수 Å의 산화물을 분석하기에 부적합하였다.[5] 그림 1과 2는 계면에서의 각각 Co와 Fe L-edge XAS를 bilayer model에 의해서 curve fitting한 결과를 보여주고 있다.[6] NEXAFS 분석 결과 계면에 존재하는 Co와 Fe은 배리어막의 산화과정을 통해서 CoO, FeO, 그리고  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ 로 구성되어 있었다. 그러나, 열처리 과정으로 인해서 Co와 Fe 산화물의 두께가 변화되었음을 확인 할 수 있었다. Co L-edge XAS를 통해서 Co의 경우에는 열처리를 하기 전에는 8.6 Å이였으며, 열처리 한 후에는 2.1 Å로 감소하였다. 또한 Fe L-edge XAS를 통해서 열처리 과정에 의해서 Fe 산화물의 두께가 4 Å정도 감소한 것으로 분석되었다. NEXAFS와 XPS를 통한 화학적 결합구조의 분석 결과, 열처리 공정에 의해서 계면에 있던 Co와 Fe 산화물은 환원과정을 통해서 metallic Co와 Fe으로 변화함을 알 수 있었으며, 이러한 과정을 통해서 형성된 산소는 산소가 부족한 상인  $AlO_x$ 가 열역학적으로 보다 안정한  $Al_2O_3$  상으로 변화시키는 역할을 한다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 이미 보고된 바 있는 열역학 자료와 일치하는 경향이다.[7] 또한  $Al_2O_3$ 내부에서 trap site를 형성할 수 있는  $AlO_x$ 의 감소로 인해서 effective barrier height가 증가하고, 계면에서 형성되어 있던 Co와 Fe 산화물의 두께 감소로 인해서 barrier width가 감소하는 것으로 사료된다. 특히, Fe의 경우 열처리 과정에 따라서 FeO와  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ 가 각각 차지하는 비율이 다르게 분석이 되었다. 이는 열처리하기 전에 Fe의 주변에 존재하는 산소로 인해서  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ 가 형성이 되었지만, 열처리 과정에 의해서 이러한 산소가 배리어막을 형성하는데 사용됨에 따라 상대적으로 산소의 양이 줄어들어서 FeO가 많이 형성되어 있는 것으로 사료된다.

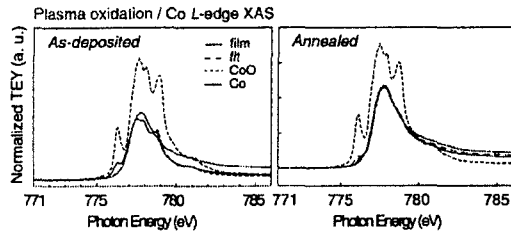


그림 1. Co  $L_{III}$ -edge spectra of the MTJs.

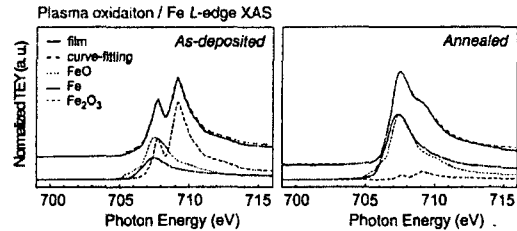


그림 2. Fe  $L_{III}$ -edge spectra of the MTJs.

#### IV. 결론

본 연구를 통해서 열처리 공정에 의해서 자기터널접합 소자의 물성이 향상되는 원인에 대해서 분명하게 분석할 수 있었다. 증착상태의 배리어막은 산소가 부족한 상인  $AlO_x$ 가 많이 분포하였지만, 열처리 공정에 의해서 대부분이 열역학적으로 안정한  $Al_2O_3$ 상으로 변화함을 분석할 수 있었다. 이러한 변화에 참여하는 산소는 하부 고정층에 존재하는 Co와 Fe 산화물이 환원이 되면서 형성되었으며, 이는 NEXAFS를 통해서 분석할 수 있었다. 이러한 화학적인 구조의 변화로 인해서 effective barrier height는 증가하고, width는 감소하는 것으로 사료된다. 본 연구의 결과는 자기터널접합 소자의 물성을 최적화시키기 위해서 계면의 화학적 구조가 매우 중요하다는 것을 확인시켜준다.

#### V. 참고 문헌

- [1] S. Tehrani, J. M. Slaughter, E. Chen, M. Durlam, J. Shi, and M. Deherra, IEEE Trans. Magn. 35, 2814 (1999).
- [2] S. Cardoso, P. P. Feritas, Z. G. Zhang, P. Wei, N. Barradas, and J. C. Soares, J. Appl. Phys. 89(11), 6650 (2001).
- [3] J. G. Simmons, J. Appl. Phys. 34(6), 1793 (1963).
- [4] J. G. Chen, Surf. Sci. Rep. 30, 1 (1997).
- [5] X. Batlle, P. J. Cuadra, Zhongzhi Zhang, S. Cardoso, P. P. Freitas, J. Magn. Mater. 261, L305 (2003).
- [6] T. J. Regan, H. Ohldag, C. Stamm, F. Nolting, J. Lning, J. Sthr, and R. L. White, Phys. Rev. B 64, 214422 (2001).
- [7] G. V. Samsonov, *The Oxide Handbook, 2nd ed* (IFI/Plenum).