

## 이중절연층 산화공정에서 플라즈마 산화시간에 따른 터널자기저항 효과

이기영\* · 송오성

서울시립대학교 신소재공학과  
서울시 동대문구 전농동90 서울시립대학교, 130-743

(2002년 6월 3일 받음, 2002년 6월 12일 최종수정본 받음)

자성터널접합(magnetic tunnel junction: MTJ) 소자의  $AlO_x$  터널장벽 절연층을 플라즈마 산화법으로 2번에 나누어 금속증착·산화 반복하여 만들어 보았다. 이중산화그룹은 10 Å의 Al 하부 절연막을 증착하고 산화시간을 10 s로 완성한 후 그 위에 13 Å의 Al을 성막하고 50, 80, 120 s간 산화시켜 완성한 절연막의 특성을 알아보았다. 이중산화그룹은 10 Å의 Al 하부 절연막의 산화시간을 30~120 s간 달리하고 그 위에 13 Å의 Al을 성막하고 210 s간 산화시켜 완성한 절연막의 특성을 알아보았다. 이중산화공정으로 제조된 시편은 전 실험범위에서 자기저항비(magnetoresistance: MR)는 27% 이상으로 우수하였고, 이는 13 Å의 Al을 증착하고 한번만 산화시키는 통상의 단일산화에 비해 MR비가 우수하고 공정범위가 넓었다. 수직단면 투과전자현미경(transmission electron microscope: TEM)으로 미세구조를 확인한 결과 이중산화가 단일산화보다도 더 얇고 균일한 두께를 유지함을 알 수 있었다. X선광전자분석(X-ray photoelectron spectroscopy: XPS)로 확인한 결과 이중산화는 절연막층 하부 CoFe 자성층의 Fe의 산화를 방지하여, 결과적으로 단일산화법에 비해서 하부자성층의 산화를 방지하여 긴 산화시간 공정 범위에서도 우수한 MR비를 가질 수 있었다.

주제어 : 이중절연층, 자성터널접합, 플라즈마산화시간, TEM, XPS

### I. 서 론

비휘발성이면서 고집적, 고속화가 가능한 MRAM(magnetic random access memory)은 이미 1995년에 상온에서도 20% 이상 자기저항비가 변화하는 자성터널접합(MTJ)이 보고된 이후[1,2], MTJ를 탑재한 MRAM을 개발하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 또한 기존 HDD(hard disk drive)의 재생센서와 같이 자성을 이용하여 정보를 기록, 재생하는 장치에 대해서도 MTJ를 이용하여 보다 쉽게 정보재생이 가능한 정보 재생센서로서 활용하는 연구가 활발하다[3].

이러한 장치들은 대부분 기존의 반도체 공정을 활용한 대량 생산이 불가피하다. 실리콘과 같은 대구경 기판에 구동 트랜지스터를 만들고 MTJ를 탑재하는 혼합형 소자들이 경제성 있게 양산되기 위해서는 각 주요단위 공정이 재현성 있게 구현되어야 한다.

현재까지의 연구에 의하면 MTJ는 특히 10 Å 정도로 얇은 절연층의 두께와 균일도에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있으므로[2], 전체 기판에 대해 10 Å의 금속박막을 균일하게 성형하고, 이를 균일하게 산화시켜 절연층을 만드는 공정을 확보하여 특성이 목적하는 특성치범위를 갖도록 하는 것이 중요한 것으로 알려져 있다[4]. 현재까지는, 기존의 플라즈마 산화법으로 수초간의 산화시간 변화가 매우 큰 MR 변화를 가져오므로 플라즈마 발생의 시작과 마지막 부분의 영향을 고

려하면 재현성 있게 전체 기판에서 목적하는 균일한 두께의 절연막을 양산화 하기 극히 어려운 점이 있었다.

본 연구는 가능하면 기판전면에 균일한 산화가 가능하도록 ICP(inductively coupled plasma)형 플라즈마 산화장치를 쓰고, 고진공에서 산화시키면서도 Al을 2번에 나누어 증착하는 이중산화공정을 제안하여, 한번에 증착·산화시키는 단일산화 경우보다 하부자성층의 산화를 방지하여 보다 넓은 공정 범위를 확보할 수 있는지 확인하였다.

### II. 실험방법

TMR 소자를 형성할 기판으로 누설전류를 차단하기 위해 1000 Å의 열산화막을 형성한 직경 10 cm의 p-형(100)Si 기판을  $2.5 \times 2.5 \text{ cm}^2$ 의 크기로 절단하고 표면의 유기물이나 기타 이물질들을 제거하기 위해 먼저 아세톤에 담가 30분간 초음파 세척을 행한 후 70 °C의 에탄올로 세척하였다.

메탈 마스크를 사용하여 Fig. 1과 같은 형태로 수직구조가 Ta(50 Å)/NiFe(50 Å)/IrMn(150 Å)/CoFe(50 Å)/Al(13 Å)-O/CoFe(40 Å)/NiFe(400 Å)/Ta(50 Å) 구조를 가진 선폭 100 μm의 십자형 터널접합소자를 만들고, 완성된 터널접합 소자는 상부자성막층의 한쪽 끝과 하부자성층막의 한쪽 끝을 연결하여 전압을 걸어주고 다른 한쪽 끝을 연결하여 외부 자계를 변화시키면서 저항을 측정하는 방법을 사용하여 자기저항비와 기준저항을 측정하였다.

이 때 사용한 합금 타겟의 조성은 각각 CoFe = 75:25 at

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

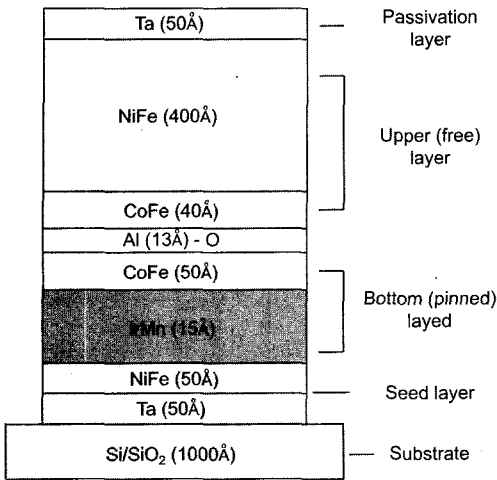


Fig. 1. Schematic illustration of cross-sectional structure of a sample.

%, NiFe = 80:20 at %, IrMn = 21.5:78.5 at %을 사용하였고 나머지는 99.99 % 이상의 순금속을 사용하였다.

시편준비실, 산화실, 자성막형성실로 이루어진 ICP 지원 마그네트론 스퍼터링으로 [5] 각 층을 만들고 Al을 산화시킴으로 산화막을 형성하여 상기 구조를 갖는 TMR 소자를 제작하였고 특히 Al의 증착과 플라즈마 산화는 메인 챔버와 분리된 전용 챔버에서 실시하였다.

단일산화의 경우는, 산화전용챔버내에서 절연막의 제작은  $1.4 \times 10^{-5}$  Pa의 진공으로 만든 후 Ar을 흘려주어 Al을 13 Å 두께로 증착하고 그 후에 산소를 일정량 흘려주어 플라즈마 산화를 실시하였다. 절연막층(Al)의 산화시간은 산화시간에 따른 TMR 소자의 성질을 알아보기 위하여 30, 50, 80, 150, 220, 360 s의 6가지로 달리하면서 절연층을 만들고 이후의 성막은 같은 조건으로 진행하였다[6].

이중산화의 영향을 확인하기 위해 2개 그룹의 시편군을 제작하였다. 이중산화I(상부산화층 변화)그룹은 절연막층 제작 시 Fig. 2(a)와 같이 10 Å 두께의 Al 금속을 성막한 후에 플라즈마 산화법을 이용하여 10 s의 산화시간으로  $AlO_x$ 층을 형성한 후에 그 위에 다시 연속적으로 13 Å 두께의 Al 금속을 성막하고 50, 80, 120 s으로 산화시간을 변화시키면서 플라즈마 산화를 행하여 각 조건의 시편을 제작하였다.

이중산화II(하부산화층 변화)그룹의 경우는 Fig. 2(b)와 같이 10 Å 두께의 Al 금속을 성막한 후에 플라즈마 산화법을 이용하여 30~120 s간 산화시간을 변화시키면서  $AlO_x$ 층을 일단 형성한 후에 그 위에 다시 연속적으로 13 Å 두께의 Al 금속을 성막하고 210 s 동안 플라즈마 산화를 행하여 제작하였다.

절연막층의 산화시간을 달리하여 완성된 TMR 소자의 수직 단면을 TEM으로 관찰하였다. 수직단면 투과전자현미경 관찰을 위한 단면시편은 메탈마스크를 사용하지 않고 적층구

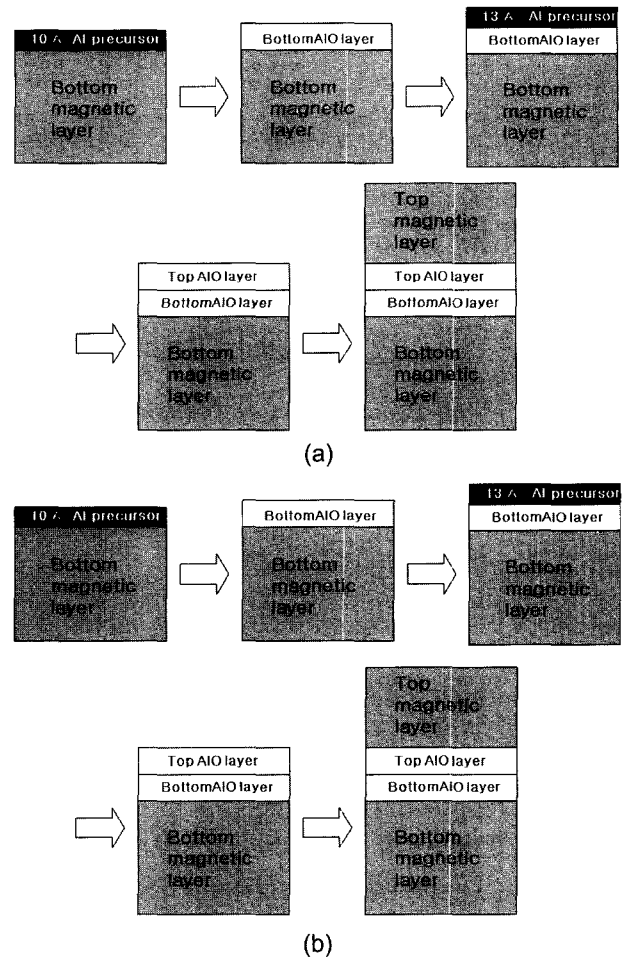


Fig. 2. Schematics of fabrication process of oxidation layer; (a) doubly oxidation I and (b) doubly oxidation II.

조는 동일하게 하여 제작하였다. TEM 관찰을 위해 준비된 시편조각을 성막면을 맞대어 2개씩 붙여 Mo 튜브에 넣고 에폭시로 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.

XPS는 Al  $K_{\alpha}$ 로부터 생성된 특성 X선을 사용하였고, 상부 표면으로부터 sputter-etching 속도를 10 Å/min로 유지하며 Ar 이온빔을 사용하여 절연막 부근과 바로 직하부 자성층의 원자간 결합정보를 분석하였다.

### III. 결과 및 고찰

Fig. 3에 이중산화I과 이중산화II와 동일한 구조에서 13 Å의 산화막을 증착하고 210 s간 변화시키면서 측정한 단일산

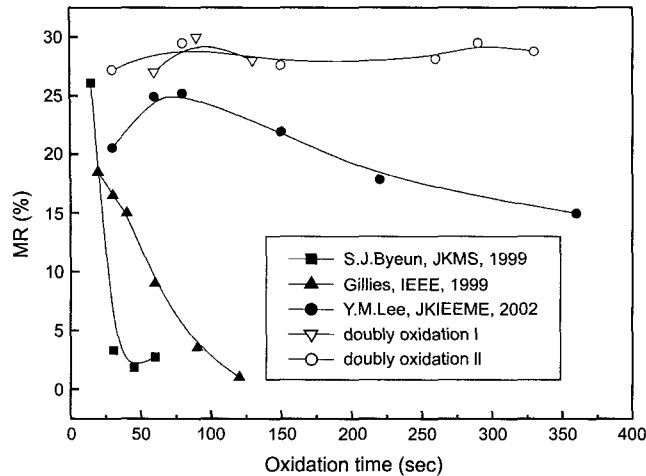
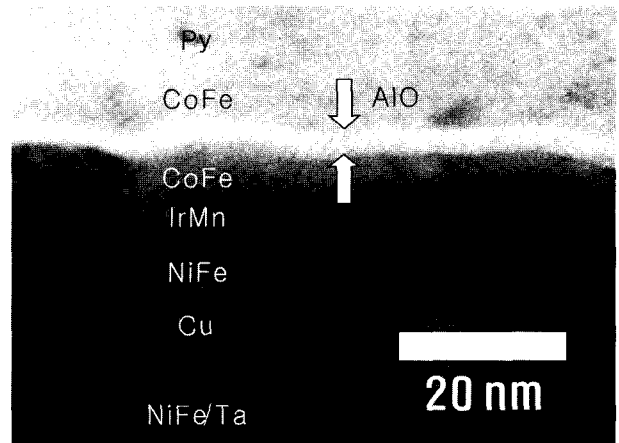


Fig. 3. Plots of MR on plasma oxidation time.

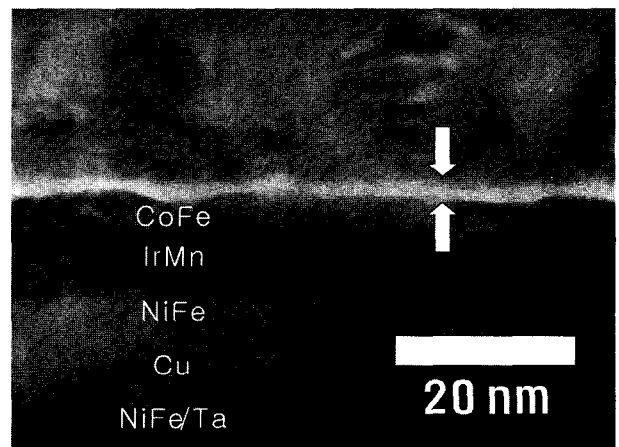
화 시편들의 자기저항 변화를 나타내었다. 이중산화의 산화시간은 상·하부 절연층을 모두 만드는데 소요된 산화시간을 합쳐서 나타내어 보았다. 기존의 보고인 Byeon[7], Gillies[8] 등에 의하면 통상의 단일산화에 의하면, MR비는 플라즈마 산화시간에 매우 민감하여 최적 MR비를 나타내는 아주 좁은 구간의 산화시간이 존재하며 그 범위에서 벗어나면 지수함수적으로 급격히 감소하는 것으로 보고하고 있다. 반면 ICP방식의 스퍼터를 이용하여 단일산화를 한 Lee등[5]의 보고에 의하면 기존 평판형 스퍼터의 단일산화 방법보다는 우수하여 350초까지의 산화시간까지도 공업적으로 응용가능한 정도인 MR 15% 이상을 얻었으나 역시 적절한 산화시간이 있다고 한다. 따라서 ICP는 기존 평판형 스퍼터에 비해 공정범위를 넓히는데 유리하지만 특정시간 이상에서는 MR비의 저하를 가져오는 한계가 있다고 볼 수 있다.

반면 이중산화I, II는 전 실험범위에서 어떤 단일산화보다도 20%정도 향상된 MR을 보이고 있으며, 특히 이중산화II는 전 실험범위에서 MR비가 저하하지 않는 독특한 양상을 보여 기존의 단일 산화막보다 매우 넓은 공정조건을 확보할 수 있음을 보이고 있다.

Fig. 4에 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 단일산화한 경우와 이중산화II 경우의 시편 수직 단면을 촬영한 사진을 나타내었다. Fig. 4의 (a)는 13 Å의 Al을 증착하고 210 s간 산화시킨 단일산화막 시편의 수직 단면 사진이고 (b)는 이중산화막II 시편 중 하부 절연막의 산화시간이 10 s, 상부절연막 층이 210 s인 시편의 수직 단면 사진이다. 이미지 중 가운데 흰 선이 비정질상인 Al 산화막이며, 단일산화막 시편의 경우 절연막의 두께가  $35 \pm 10$  Å이었고, 이중 절연막 시편의 경우 절연막 두께가  $25 \pm 5$  Å이었다. 투과전자현미경 사진을 통해 보았을 때, 이중절연층의 증착두께가 얇고 시간이 길어짐에도



(a)



(b)

Fig. 4. TEM cross-sectional view of TMR devices of (a) singly oxidation barrier and (b) doubly oxidation barrier.

불구하고 절연막 두께는 이중 절연막을 형성한 시편이 더 얇다는 것은 이중 절연막 형성방법을 사용하여 절연막을 제작한 경우 더 치밀하고 균일한 막질을 형성하는 간접증거로 볼 수 있다.

단일산화와 이중산화II 사이의 구조적 차이를 더 보여주기 위하여 XPS결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 단일산화와 이중산화II(10 s 산화)에 대하여 CoFe/AlO<sub>x</sub> 경계면에서의 Co2p<sub>3/2</sub> 피크이다. 두 산화방법 모두 동일한 스펙트럼을 보이므로 Co성분은 산화 방법에 영향을 받지 않았음을 의미하였다.

그러나 Fe3p 피크의 경우는(Fe2p<sub>3/2</sub>는 Co Auger 피크와 중첩되므로 사용되지 않았다), Fig. 5(b)에서 보는 바와 같이 단일산화시편은 53 eV에서 정규화된 Fe3p 결합에너지로부터 약 2 eV로 변이된 55 eV에서 종속피크를 가진다. 이러한 종속피크는 Fe-O 피크와 일치하였다. 따라서 단일산화인 경우는 하부층의 CoFe 내의 Fe가 플라즈마산화하는 동안 우선

IV. 결 론

MTJ소자의  $AlO_x$  터널베리어 절연층을 Al의 증착, 플라즈마 산화를 2번에 나누어 반복하는 공정을 채택하여 제작하고 이들의 MR비 측정, 수직단면 투과전자현미경을 이용한 미세구조 확인, XPS에 의한 절연층 부근의 원자상태를 확인하였다.

이중산화방법의 통상의 ICP에 의한 단일산화공정에 비해서 전 실험범위에서 MR비가 27% 이상을 보여 큰 공정범위를 확보할 수 있었다. 절연막의 두께는 이중산화의 경우가 더 얇게 형성되는 특색이 있었다. XPS 분석결과 이중산화공정은 절연층 하부전극의 CoFe층 중 특히 Fe의 산화를 효과적으로 방지하여 목표 MR비를 확보할 수 있는 넓은 공정범위의 확보가 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 테라급나노소자개발사업단의 테라급나노소자개발사업(과제번호M101KC010001-01K030100000) 지원에 의해 수행되었습니다. 이에 감사드립니다.

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. Trouiloud, R. A. Wanner and W. J. Gallagher, *J. Appl. Phys.* **85**, 5828(1999).
- [2] T. Miyazaki, N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mater.* **139**, L231 (1995).
- [3] W. Y. Lee, K. H. Shin, *Journal of Korea Electrical and Electronic Material Engineers*, **13**, 12(2000).
- [4] Y. Ando, H. Kubota, M. Hayashi, M. Kamijo, K. Yaiota, A. C. Chung, X. Han, T. Miyazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **39**, 5832 (2000).
- [5] Y. M. Lee and Ohsung Song, *Kor. J. Mater. Res.* **11**, 900(2001)
- [6] Y. M. Lee, Ohsung Song, *Journal of Korea Electrical and Electronic Material Engineers*, **15**, 373(2002).
- [7] S. J. Byeun, P. K. Park, I. W. Jang, M. S. Youn, J. H. Lee and K. W. Rhie, *J. Korean Magn. Soc.* **9**, 245(1999).
- [8] M. F. Gilles, W. Oepts, A. E. T. Kuiper, R. Coehoorn, Y. Tamminga, J. H. M. Sniijders, and W. M. Arnold Bik, *IEEE Transactions on Magnetics*, **35**, 2991(1999).

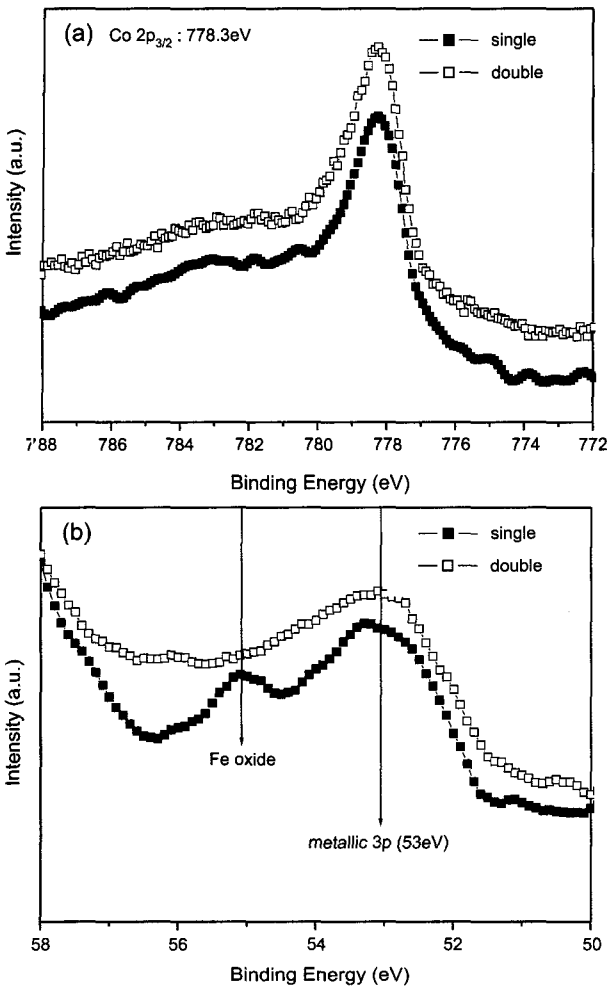


Fig. 5. XPS spectra for junctions with single and double oxidized (10 sec oxidized in the 1st oxidation) tunnel barrier: (a)  $Co2p_{3/2}$  spectra, (b)  $Fe3p$  spectra near the  $CoFe/AlO_x$  interface.

적으로 산화되었음을 확인할 수 있었고 이중 산화인 경우는 이러한 산화피크를 보여주지 않으므로 하부의 CoFe 중 Fe가 산화되지 않음을 확인하였다. 이는 첫 번째 이중산화의 산화막이 산소의 확산 방지층으로서의 역할을 해준 것으로 추정된다.

이러한 결과는 제안된 이중산화공정이 하부자성전극의 과산화 가능성을 방지하는데 매우 효과적임을 의미하고, 궁극적으로 양산에 유리한 공정범위를 크게 할 수 있음을 의미하였다.

## Effect of Doubly Plasma Oxidation Time on TMR Devices

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 3 June 2002, in final form 12 June 2002)

We fabricated MTJ devices that have doubly oxidized tunnel barrier using plasma oxidation method to form oxidized  $\text{AlO}_x$  tunnel barrier. Doubly oxidation I, which sputtered 10 Å-bottom Al layer and oxidized it with oxidation time of 10 s. Subsequent sputtering of 13 Å-Al was performed and the metallic layer was oxidized for 50, 80, and 120 s., respectively. Doubly oxidation II, which sputtered 10 Å-bottom Al layer and oxidized it varying oxidation time for 30~120 s. Subsequent sputtering of 13 Å-Al was performed and the metallic layer was oxidized for 210 sec. Double oxidation process specimen showed MR ratio of above 27 % in all experiment range. Singly oxidation process, 13 Å-Al layer and oxidized up to 210 s, showed less MR ratio and more narrow process window than those of doubly oxidation. Cross-sectional TEM images would that doubly oxidized barrier were thinner and denser than singly oxidized ones. XPS characterization confirmed that doubly oxidation prevented oxidation of Fe with bottom insulating layer. As a result, doubly oxidation could have superior MR ratio in process extent during long oxidation time because of preventing oxidation of bottom magnetic layer than singly oxidation.

**Key words :** Doubly oxidized barrier, MTJ, Plasma oxidation time, TEM, XPS