ISSN (Print) 1598-5385
ISSN (Online) 2233-6648
≪연구논문≫ Journal of the Korean Magnetics Society 25(2), 47-51 (2015) http://dx.doi.org/10.4283/JKMS.2015.25.2.047

Rapid Theraml Annealing Effect on the Magnetic Tunnel Junction with MgO Tunnel Barrier

Kiljoon Min[1,2], Kyungil Lee[2,3], and Taewan Kim[2]*
[1]Korea Research Institute of Standards and Science, Daejeon 305-340, Korea
[2]Nano Advanced Materials Engineering, Sejong University, Seoul 143-747, Korea
[3]Nurivista, Incheon 406-840, Korea

Joonyeon Jang
Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received 28 January 2015, Received in final form 30 March 2015, Accepted 31 March 2015)

To achieve a high tunneling magneto resistance (TMR) of sputtered magnetic tunnel junctions (MTJs) with an MgO barrier, the annealing process is indispensable. The structural and compositional changes as consequences of the annealing greatly affect the spin-dependent transport properties of MTJs. Higher TMR could be obtained for MTJs annealed at higher annealing temperature. The diffusion of Ru, Mn and/or Ta in the MTJs may occur during annealing process, which is known to be detrimental to spin-dependent tunneling effect. The rapid thermal annealing (RTA) process was used for annealing the MTJs with synthetic antiferromagnets. To suppress the diffusion of Mn, Ru and/or Ta in the MTJs, the process time and temperature of RTA were minutely controlled.

Keywords : MgO, magnetic tunnel junction, tunneling magneto resistance, rapid thermal anneal, magnetic random access memory

MgO 절연막을 갖는 자기 터널 접합구조에서의 급속 열처리 효과

민길준[1,2] · 이경일[2,3] · 김태완[2]*
[1]표준과학연구원, 대전시 유성구 가정로 267, 305-340
[2]세종대학교 나노신소재공학과, 서울시 광진구 능동로 209, 143-747
[3]누리비스타, 인천시 연수구 송도동 11-77, 406-840

장준연
한국과학기술연구원, 서울시 성북구 화랑로 14길, 136-791

(2015년 1월 28일 받음, 2015년 3월 30일 최종수정본 받음, 2015년 3월 31일 게재확정)

이 연구에서는 DC스퍼터링(DC Magnetron Sputtering)방식으로 제작 된 MgO 터널 장벽층을 갖는 자기터널접합을 급속 열처리 방식(Rapid Thermal Annealing)을 이용하여 열처리 공정 중의 구조적, 조성적 변화 및 스핀 수송 특성의 변화를 연구하였다. 본 연구를 통하여 급속 열처리 방식이 기존 일반적인 열처리 방식에 비하여 높은 터널링자기저항비를 얻을 수 있다는 것을 발견하였다. 또한, 열처리 시간의 단축을 통하여 Mn, Ta, Ru 등의 내부물질의 인접한 층으로의 확산을 억제할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 유의미한 데이터를 수집하기 위하여 다양한 열처리 온도 조건과 시간조건에서 급속 열처리를 실시 한 후 자기 터널 접합의 전, 자기적 특성을 관찰하였다. 이러한 특성 변화는 향후 보다 우수하고 안정적인 자기적 특성과 열적 안정성을 갖는 자기 터널접합 제작을 위해 다양하게 응용될 수 있다고 생각된다.

주제어 : MgO, MTJ, TMR, rapid thermal anneal, MRAM

© The Korean Magnetics Society. All rights reserved.
*Corresponding author: Tel: +82-2-3408-3691,
Fax: +82-2-3408-4342, e-mail: twkim@sejong.ac.kr

I. 서 론

자기 터널 접합(magnetic tunnel junction, MTJ) 소자는 유력한 차세대 메모리 후보들 중 하나이다. Al_2O_3 장벽층을 가진 자기터널 접합에서의 수직자기저항(Tunneling magneto-resistance, TMR)은 Moodera와 Miyazaki 그룹에 의해 1995년부터 2004년경까지 점진적으로 증가해왔다. 2000년도부터 연구가 진행되던 MgO 장벽층을 가진 자기터널접합 소자[1]가 2004년 100 %에 가까운 자기저항을 보이면서 MgO 장벽층을 이용한 자기터널접합소자의 연구가 많이 수행되어 왔다.

스퍼터링으로 제작 된 MgO 터널 장벽층을 갖는 자기터널접합에서 높은 터널링자기저항비를 얻기 위해서는 열처리 공정이 필수적이다[5]. 열처리 공정 중의 구조적, 조성적 변화는 자기터널접합의 스핀 수송 특성에 큰 영향을 미친다. 높은 온도에서 열처리를 실시하게 되면 높은 터널링자기저항비를 얻을 수 있다. 하지만, 열처리 공정 중에 자기터널접합을 이루고 있는 Ta, Mn 그리고 Ru 등의 확산이 발생할 수 있다. 대게 이러한 구성물질들의 확산은 자기터널접합의 스핀 수송 특성을 저하시키는 것으로 알려져 있다. 이에, 급속 열처리 공정을 도입하여 하부 고정 층을 갖는 자기터널접합을 열처리하였다. 첫째로, 급속 열처리 방식이 일반적인 열처리 방 식에 비하여 높은 터널링자기저항 비를 얻을 수 있는가를 알아보았다. 둘째로, Mn, Ta, Ru 등의 내부물질의 확산을 효과적으로 억제할 수 있는지를 규명하였다. 이를 위하여 광범위한 열처리 온도 조건과 다양한 열처리 시간조건에서 급속 열처리를 실시한 후 자기 터널 접합의 특성을 측정하였다. 그 결과 10초 동안의 열처리만으로 터널링자기저항비의 급속한 증가를 관찰할 수 있었다. 또한 터널자기접합의 구조적, 조성적 분석을 통해 열처리 온도와 시간 의존성을 전극으로 쓰인 CoFeB의 결정화와 함께 확인할 수 있었다.

II. 일반적인 자기터널접합의 열처리

MgO 박막을 터널장벽층으로 하는 자기터널접합에 대한 이론적인 계산에 따라 예측한 연구에 따르면, 얻을 수 있는 최대 자기저항은 1000 %였다[2, 3]. MgO를 터널 장벽으로 갖는 자기터널 접합소자에서, 최근에 가장 높은 터널자기저항을 관측한 소자는 CoFeB을 전극으로 사용하였다[4]. CoFeB과 MgO를 사용하는 자기터널 접합의 가장 큰 특징 중 하나는 열처리를 통한 CoFeB층의 (001) 방향 결정화를 통해서만 Coherent tunneling이 발생한다는 것이다[5]. (001) 방향으로 결정화된 MgO는 CoFeB이 (001) 방향으로 결정화 되게 해준다. 일반적인 열처리로를 이용하는 경우 전체 공정시간이 수시간 이상으로 길고, 열처리 시간이 길어짐에 따라 자기터널접합 소자의 특성을 저해하는 확산현상 등이 일어나게 된다.

III. 급속 열처리로를 이용한 자기터널접합의 열처리

금속 박막층과 MgO 절연층의증착(deposition)은 열산화된 실리콘(100) 웨이퍼(SiO_2~3000 Å ± 5 %)를 12.5 mm × 12.5 mm 크기로 잘라 사용하였으며 초고진공(Ultra High Vacuum) DC, RF 마크네트론 스퍼터링 시스템(DC, RF Magnetron sputtering system)을 이용하였다. 또한 박막에 일축 자기 이방성을 형성시키기 위하여 증착 시 약 400 Oe 정도의 자기장을 인가하면서 박막을 증착하였다[6]. 초기진공도는 2×10^{-9} Torr 이하로 통제하여 증착 공정 시 기판이 오염되는 것을 최소화하였다. MgO 절연층 형성을 위한 RF 소스의 파워는 50 W에서 150 W 범위를 이용하였다. 금속 박막증착을 위한 DC 소스의 파워는 25 W에서 50 W 범위에서 선택되었다. MTJ 구조 형성 및 패터닝 과정을 위해서 일반적인 포토리소그라피(Photo-lithography) 공정과 이온 밀링(Ion beam etching)을 이용하였다.또한, 하부단자와 상부 단자를 절연시키기 위해서 Ta_2O_3 박막을 리엑티브(Reactive) 방식으로 증착하였는데, 이 때 Ar과 O_2의 비율은 10 : 1이었으며 진공도는 3×10^{-3} Torr였다. 전체 구조 및 각 층의 두께(nm)는 Fig. 1에 표시하였다.

급속 열처리 공정(Rapid Thermal Annealing)은 두 개의 전자석 사이에 열처리로가 위치하고 샘플은 자기장에 수평 한 상태로 공정이 진행된다. 열처리 온도는 260 ºC부터 420 ºC까지, 각각 10^{-6} Torr 진공 중에서, 4000 Oe 자기장 하에서 실시하였고, 열처리 시간은 10초에서 45분까지 다양하게 실시

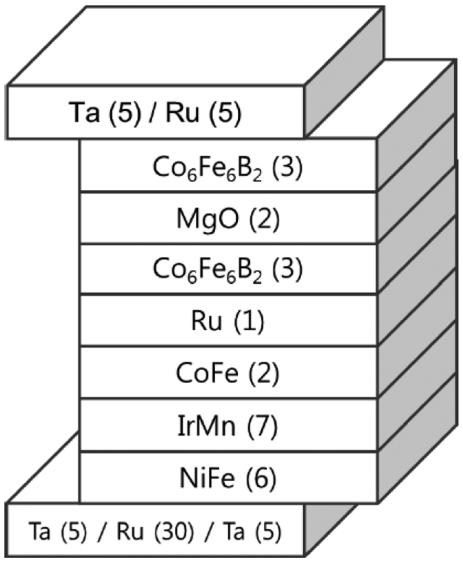

Fig. 1. The Schematic diagram of MTJ stack for rapid thermal annealing.

하였다. 급속 열처리 효과를 알아보기 위해서 열처리 하지 않은 샘플과 일반적인 열처리(Conventional Thermal Annealing, CTA) 방식을 사용해 260 ºC부터 420 ºC까지 각각 1시간씩 열처리를 실시한 샘플과 특성을 비교 분석하였다.

증착 된 박막의 특성은 진동시료형자력계(Vibrating Sample Magnetometer)을 이용하여 평가하였다. 시료를 60 Hz로 진동시키고 자기장을 –2000 Oe에서 2000 Oe까지 가하며 in plane에 대하여 측정을 실시하였다. 각 금속의 두께와 조성을 변화시켜 보고 그에 따른 VSM 결과를 참고하여 시료의 구조를 결정하였다. 시료 구조의 자유층이 IrMn에 의해 붙잡혀 있는 층과의 분리가 확실하고 교환결합효과가 가장 큰 것으로 시료의 구조를 결정하였다. 상온에서 시료의 자기저항 특성과 I-V 특성을 알아보기 위해서, 4 단자법(Quasi 4 probe method)을 이용해 측정하였고 시료에는 –800 Oe부터 800 Oe까지 자기장을 초당 10 Oe씩 변화시켜 주었다.

IV. 실험결과 및 분석

급속 열처리 방식의 효과를 일반적인 열처리 방식의 결과[7]와 비교하기 위해, 동일한 조건으로 제작한 샘플을 일반적인 방식으로 열처리하여 그 효과를 알아보았다. 열처리를 통한 확산 효과 비교를 위해서 열처리 시간 조건은 1시간으로 고정하고, 열처리 온도 의존성을 비교하기 위해 열처리 온도를 270 ºC부터 410 ºC 범위에서 30 ºC 간격으로 열처리를 진행하였다. 그 후 자기저항 값을 측정하고, 그 측정값을 Fig. 2에 나타내었다.

일반적인 열처리 방식을 통해 얻은 최대 자기저항비는 약 160 %로 330 ºC에서 가장 높은 값을 보였다. 자기 저항 비는 270 ºC에서 약 110 %부터 330 ºC에서 160 %의 최대 자기저항비를 나타내기 까지 꾸준하게 증가하는 경향을 보였다.

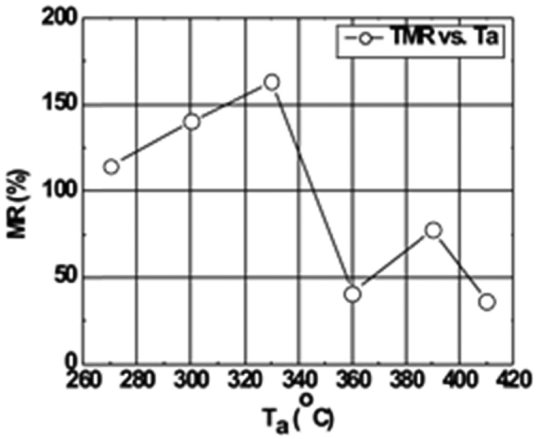

Fig. 2. Annealing-temperature dependence of the TMR ratio with CTA.

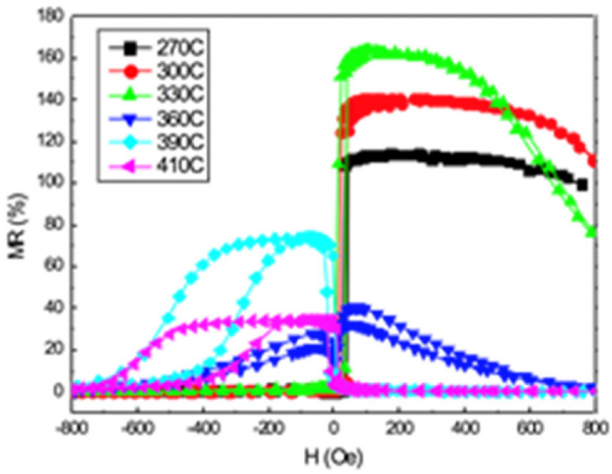

Fig. 3. (Color online) Magnetoresistance loops in MTJs with various annealing temperature.

330 ºC 이상의 열처리 온도에서는 자기저항비가 급격하게 감소하여 360 ºC에서 40 %의 자기저항비를 나타내었다. 그 후 390 ºC의 열처리 온도에서 다시 일시적으로 자기 저항비가 증가 하는 현상을 보였다. 인접한 층으로의 확산에 의해 자화방향이 반대로 형성되는 현상을 Fig. 3에서 확인할 수 있다. 이는 높은 열처리 온도에 의해 확산이 촉진되어 CoFeB층의 두께가 감소되고, CoFe층 사이에 위치하고 있는 Ru층의 실질적인 두께(effective thickness) 역시 감소됨으로 인해 하부 피고정층의 자화방향이 반대방향으로 형성[8]되는 것으로 설명될 수 있다. 390 ºC 이상의 열처리 온도에서는 자기저항비가 감소하는 경향을 보이며, 410 ºC의 열처리 온도에서 다시 40 % 정도의 자기저항 비를 보였다.

Fig. 4에 열처리 시간을 급속열처리 시간은 10초, 일반적인

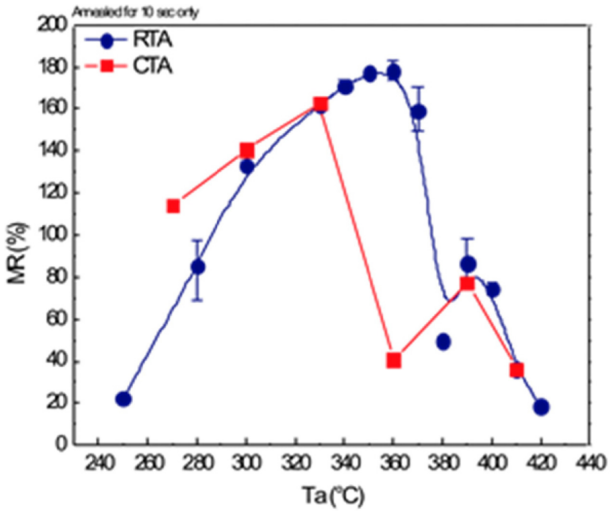

Fig. 4. (Color online) The changes of TMR ratios with annealing temperatures for the case of RTA and CTA.

열처리 방식은 1시간으로 통제하고 열처리 온도를 250 ℃부터 420 ℃까지 변화시키면서 MR 값을 측정한 그래프를 표시하였다. 대략 330 ℃까지 두 방식의 열처리 모두 MR 값이 증가하는 양상을 보이지만 일반적인 열처리 방식은 330 ℃에서부터 MR 값이 급속하게 감소하는 것을 알 수 있었다. 이에 비해, 급속 열처리 방식을 사용한 열처리 결과를 보면 약 360 ℃까지 MR 값이 지속적으로 증가하는 것을 알 수 있었고, MR 값의 최대치는 약 180 %를 보였다. 급속 열처리 방식을 이용하여 열처리하였을 때 일반적인 열처리 방식에 비해 약 20 % 정도의 자기저항비의 증가를 얻을 수 있었다. 또한 최대 자기저항 비를 나타내는 열처리 온도가 330 ℃에서 360 ℃로 30 ℃ 정도 높아진 것을 알 수 있다. 이것은, 전극으로 사용된 CoFeB층이 330 ℃ 이상에서 효과적으로 결정화가 이루어진다는 점과 일반적인 열처리 방식에 비해 좀 더 높은 온도에서 열처리가 가능하다는 점에서 상당한 이점을 갖는다고 볼 수 있다. MgO 터널 장벽층을 갖는 자기터널 접합에서의 자기저항 비 증가가 상, 하부 전극의 결정화 정도에 지배적인 영향을 받는다는 관점[9, 10]에서 보면 10초 동안의 열처리 임에도 상 하부 전극이 효과적으로 결정화되었다는 것을 알 수 있다. 통상 열처리공정 중에는 MTJ 소자 특성을 향상시키는 결정화 현상 이외에, MTJ 다층막을 구성하고 있는 원자들의 확산(diffusion)이 발생하게 된다. 반강자성층을 구성하고 있는 Mn 원자 및 고정층을 상부에 위치하고 있는 Ru 원자의 확산은 MTJ의 자기저항 특성을 열화시키는 결과를 초래한다. 이러한 확산현상은 열처리 온도 및 열처리 시간에 크게 영향을 받게 된다. 기존 CTA 방법을 통한 열처리에 비해 RTA의 경우 열처리 공정시간이 10초로 매우 짧기 때문에 원치 않은 원자의 확산을 효과적으로 저하시킬 수 있으며, Fig. 3에서 볼 수 있는 것과 같이 보다 높은 온도에서의 열처리가 가능하고 결과적으로 CTA의 경우에서 보다 우수한 자기저항 특성을 얻을 수 있다.

급속 열처리 방식의 시간 의존성을 알아보기 위하여 최대 자기저항비를 얻었던 온도와 높은 온도에서 자기저항비가 일시적으로 상승한 온도, 360 ℃와 390 ℃에서 10초부터 45분, 5분까지 열처리를 실시하였다. 그리고 열처리 시간에 따른 자기저항비와 접촉저항의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 10초의 열처리 시간에서 가장 높은 160 % 이상의 자기저항 비를 보였고, 열처리 시간이 길어짐에 따라서 샘플의 자기저항비는 감소하는 경향을 나타내었다. 이것은 열처리 시간이 길어짐에 따라 내부 물질의 확산되어 상 하부 전극의 자기적 특성을 저하시켰기 때문이다[10]. 특히, 비교적 확산이 잘 발생하는 Ru이 인접한 CoFeB 전극 층이나 CoFe층으로 확산되어 들어가게 되면, 전극의 조성이 바뀌게 되거나 교환- 바이어스 효과를 감소시키는 등의 부정적 효과를 발생시키고 결과적으로

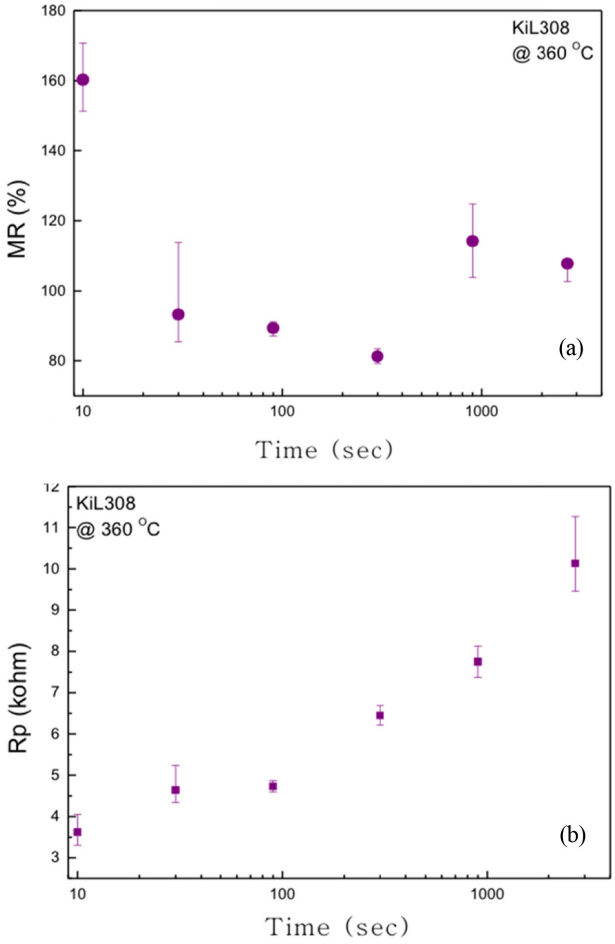

Fig. 5. (Color online) Annealing-time dependence of (a) the TMR ratios and (b) contact resistance.

자기저항비의 감소로 그 영향이 나타나게 된다[11]. 또한 열처리를 통해 결정화가 발생하여 열처리 시간이 길어짐에 따라 100초 이상의 열처리 시간에서 급격하게 증가하는 것을 알 수 있었다[9].

V. 결　　론

최근 자기메모리 및 고밀도 자기기록용 헤드 등의 응용가능성으로 인해 관심이 증대되고 있는 자기터널접합을 제작하여 다양한 온도와 다양한 시간에 걸쳐 급속 열처리를 실시하고, 소자특성을 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. MgO 터널 장벽층을 갖는 자기터널 접합에서의 일반적인 열처리를 통하여 330에서 1시간 열처리 한 결과 160 %의 자기저항비를 얻었다. 그에 반해 급속 열처리 방식으로 열처리 한 결과 360 ℃에서 단 10초간의 열처리를 통하여 180 %의 자기저항비를 얻을 수 있었다. 급속 열처리 과정 중 Mn과 Ru의 확산은 열처리 온도와 열처리 시간 모두의 영향을 받는

것으로 관찰되었다. 급속 열처리 방식은 열처리 시간을 단축시킴으로써 Mn과 Ru의 확산을 억제하여 MgO 절연층을 갖는 자기터널접합이 우수한 자기적 성질과 열적 안정성을 갖도록 하였다. 본 연구를 통해서 실온에서 180 % 이상의 터널 자기저항비를 나타내며, 10 μm × 10 μm 크기의 접합면적을 갖는 자기터널접합 제작에 성공하였다. 또한 재현성 있는 제작공정 및 열처리 공정을 확보할 수 있었다. 자기터널 접합의 높은 자기저항비와 고온 열처리는 소자응용을 위해 필수적이다. 이를 얻기 위하여 급속열처리 방식을 통해 일반적으로 사용되는 열처리 방식에 비해 20 % 증가된 자기저항비를 얻을 수 있었다. 또한 열처리 시간을 단축을 통해 소자의 열적 안정성을 확보하고, 산업응용 시 경제성 및 고온 열처리에 보다 적합한 해법을 제시하였다고 사료된다. 향후 보다 우수하고 안정적인 자기적 특성과 열적 안정성을 갖는 자기터널접합 제작을 위해 다양한 종류의 자기터널접합에서 급속열처리 방식에 대한 연구가 필요하다고 생각된다. 또한 자기터널 접합의 여러 장점과 광범위한 응용분야를 고려 해 볼 때, 관련 연구 및 기술 확보를 위한 지속적인 연구가 수반되어야 한다고 생각한다.

감사의 글

본 논문은 세종대학교 교내 연구역량강화사업 및 2014년도 한국연구재단 일반연구자지원사업(과제번호: 2014023779)으로 수행된 연구 결과이다.

References

[1] C. Heide and R. J. Elliott, Europhys. Lett. **50**, 271 (2000).
[2] W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren, Phys. Rev. B **63**, 054416 (2001).
[3] Mathon and A. Umerski, Phys. Rev. B **63**, 220403 (2001).
[4] S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, and H. Ohno, Appl. Phys. Letts. **93**, 082508 (2008).
[5] J. S. Williams, “Solid phase epitaxial regrowth phenomena in silicon”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Volumes 209-210, Part 1, 1 May 1983-15 May 1983.
[6] B. D. cullity, “Introduction to Magnetic Materials”, p. 215.
[7] C. Park, J. Zhu, M. T. Moneck, Y. Peng, and D. E. Laughlin, J. Appl. Phys. **99**, 08A901 (2006).
[8] J. Hayakawa, S. Ikeda, Y. M. Lee, F. Matsukura, and H. Ohno, Appl. Phys. Lett. **89**, 232510 (2006).
[9] W. G. Wang, J. Jordan-sweet, G. X. Miao, C. Ni, A. K. Rumaiz, L. R. Shah, X. Fan, P. Parsons, R. Stearrett, E. R. Nowak, J. S. Moodera, and J. Q. Xiao, Appl. Phys. Lett. **95**, 242501 (2009).
[10] C. Park, J. Zhu, M. T. Moneck, Y. Peng, and D. E. Laughlin, J. Appl. Phys. **99**, 08A901 (2006).
[11] J. Y. Bae, W. C. Lim, H. J. Kim, T. D. Lee, K. W. Kim, and T. W. Kim, J. Appl. Phys. **99**, 08T316 (2006).