

논문 2006-43SD-1-2

수소화 및 전자빔 사진식각 기술에 의한 비가역적 마이크로 크기의 강자성 구조체 개발

(Development of Irreversible Micro-size Ferromagnetic Structures by
Hydrogenation and Electron-beam Lithography)

윤 의 중*

(Eui-Jung Yun)

요 약

본 연구에서는 수소화 와 전자빔 사진식각 공정을 이용하여 비가역적이며 안정화된 마이크로 크기의 강자성 구조체를 개발 하였다. Fe_xZr_{100-x} ($x=65-85\%$)의 평균성분과 약 1 nm 정도의 성분변조주기를 가지며 총두께가 100 nm 정도인 성분변조(CM)된 Fe-Zr 박막이 적층되었다. CM Fe-Zr 박막의 자성성질은 SQUID magnetometer, VSM, 그리고 B-H loop tracer로 측정하였다. 수소화 과정 후에 CM 박막은 유사한 균질의 합금 막 보다 모든 성분에서 더 큰 자기 모멘트를 나타내었고 $Fe_{80}Zr_{20}$ 성분에서 가장 큰 증가를 보였다. 수소화 된 $Fe_{80}Zr_{20}$ CM 막은 상온에서 aging을 거친 후에 아주 큰 자기모멘트 증가를 보여 안정되고 비가역적이며 연자성 상태로 변화됨을 알 수 있었다. 전자빔 사진식각기술을 사용하여 원형의 윈도우를 $Fe_{80}Zr_{20}$ CM막 위에 형성한 후에 이 윈도우를 통하여 선택적인 수소화를 실행하였다. 사진식각기술을 통한 수소화는 49 %의 자기 모멘트를 증가 시켰다. 이 방법은 나노 크기의 구조에도 적용할 수 있다.

Abstract

In this study, we developed irreversible and stable micro-size ferromagnetic structures utilizing hydrogenation and electron-beam lithography processes. The compositionally modulated (CM) Fe-Zr thin films that had average compositions Fe_xZr_{100-x} with $x=65-85\%$, modulation periods of similar to 1 nm, and total thicknesses of similar to 100 nm were prepared. The magnetic properties of CM Fe-Zr thin films were measured using a SQUID magnetometer, VSM, and B-H loop tracer. After hydrogenation, the CM films exhibited larger magnetic moment increases than similar homogeneous alloy films for all compositions and they showed largest increase in $Fe_{80}Zr_{20}$ composition. After aging in air at 300 °K, the hydrogenated $Fe_{80}Zr_{20}$ CM films showed much larger magnetic moment increases, indicating that they relax to a stable, irreversible, soft magnetic state. The selective hydrogenation through electron-beam lithographed windows were performed after the circle shaped windows were prepared on $Fe_{80}Zr_{20}$ CM films by electron beam lithography. The hydrogenation through electron-beam resist and UV lithographic techniques give a 49 % magnetic moment increase. This method can be applied to nano scale structures.

Keywords : Micro-size ferromagnetic structures, hydrogenation, electron-beam lithography, compositionally modulated $Fe_{80}Zr_{20}$,

I. 서 론

최근에 단일 도메인을 형성하는 소형 강자성 구조체

는 최대 10 Gbit/cm² 정도의 메모리 용량을 가질 수 있는 자기 random access memory (MRAM)와 같은 스핀 트로닉 소자 내에서 단위세포로 광범위하게 사용되고

* 정회원, 호서대학교 정보제어공학과

(Department of Information and Control Eng., Hoseo University)

※ 본 연구는 한국과학재단의 2005년 국제 협력연구지원과제 (과제번호:F01-2005-000-10003-0)의 지원으로 이루어짐.

접수일자: 2005년11월16일 수정완료일: 2005년12월7일

있다^{[1][2]}.

한 편으로 본 연구팀은 최근에 성분 변조(CM)된 Fe-Zr 다층박막 내부에서는 수소가 쉽게 확산되고 따라서 자성성질의 비가역적인(irreversible) 변화를 유도하는데 필요한 충분한 양의 수소가 쌓일 수 있고 수소가 소실된 이후에도 연자성 특성을 나타낼 수 있다는 것을 발표한 바 있다^{[3][4]}.

따라서 본 연구에서는 위의 연구 결과를 토대로 하여 최적의 CM Fe-Zr 박막층을 glass기판위에 적층하고 전자빔 사진식각기술을 사용하여 원형의 윈도우를 CM Fe₈₀Zr₂₀ 막 위에 형성한 후에 이 윈도우를 통하여 선택적인 수소화를 전기분해 방식으로 수행하였다. 본 연구는 비가역적이며 안정화된 마이크로 크기의 강자성 구조체를 개발하여 이를 자기 random access memory (MRAM)에 사용할 수 있는 가능성을 모색하고자 하였다.

II. 실험

각각 5"의 직경을 가진 두개의 Fe(순도: 99.95%)와 Zr(순도: 99.95%) target들로부터 순차적인 스퍼터링(rf diode)을 수행하여 1 nm 보다 작은 변조주기를 갖는 성분변조(CM)된 Fe_xZr_{100-x} (x = 65 - 85%) 박막층을 glass기판위에 적층시켰다.

최적의 CM Fe₈₀Zr₂₀ 박막층을 glass기판위에 적층하고 일반적인 전자빔 사진식각기술(전자빔 resist 및 UV 사진식각기술)을 사용하여 원형(직경이 70 μm)의 윈도우를 CM Fe₈₀Zr₂₀ 막 위에 형성하였다. 이 구조의 윈도우를 통하여 2N 인산(H₃PO₄)과 Pt(platinum) 양극을 가진 전기분해 전지 내에서 26.3mA/cm²의 일정한 직류전류 밀도를 사용하여 선택적인 수소화를 전기분해 방식으로 수행하였다. 그림 1은 샘플의 제작 공정순서와 수소화 과정을 나타낸다.

적층 직후, 수소화 직후, 그리고 그에 이어서 300 K의 상온 공기 중에 일정기간 노출 후의 모든 박막들에 대한 자기 특성은 SQUID magnetometer, VSM, B-H loop tracer로 측정되었다. Fe_xZr_{100-x} 박막들의 자기특성은 16달 동안 주기적으로 측정 되었다.

III. 결과 및 고찰

1. Fe_xZr_{100-x} CM 박막층 자기 특성

그림 2는 비정질 CM Fe_xZr_{100-x} (x = 65 - 85%) 박막층의 자기 모멘트(μ_B/Fe: Bohr magnetons/Fe 원자)와

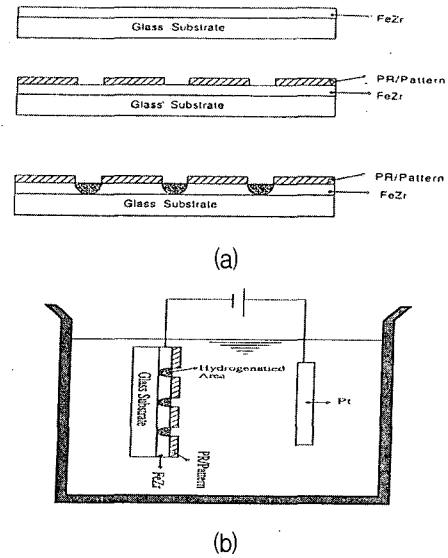


그림 1. (a)샘플의 제작공정순서 와 (b)수소화 공정도
Fig. 1. (a)Fabrication process flow for samples and (b) Schematic diagram of hydrogenation process.

Fe 원자 성분 퍼센트 사이의 특성을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 수소화 과정 후에 모든 CM 박막의 자기 모멘트가 크게 증가 했다. 가장 큰 증가(0.046에서 1.23으로 2587% 증가)는 x=80%인 Fe₈₀Zr₂₀ 성분에서 발견되었다. 수소화 된 CM 막들의 자기 모멘트는 이미 문헌상에 발표된 수소화된 비정질 Fe₈₀Zr₁₁ 성분 melt-spun ribbons(<1μ_B/Fe원자)^[5]와 Fe₈₀Zr₂₀(~1μ_B/Fe 원자)^[6] 같은 균질의 합금박막들에서 발견되는 자기 모멘트 보다 더 큰 값(>1μ_B/Fe원자)을 가졌다. 위 결과로부터 특별히 Fe₈₀Zr₂₀ 성분의 CM 박막의 자기특성을 조사하였다.

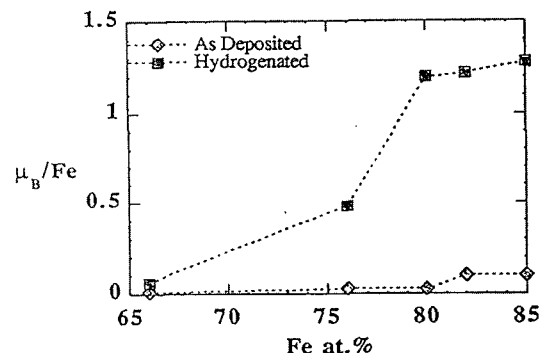
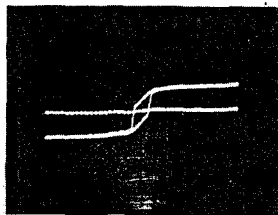
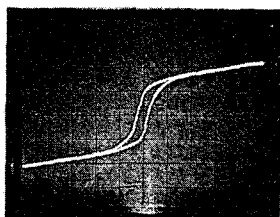


그림 2. 비정질 CM Fe_xZr_{100-x} (x = 65 - 85%) 박막층의 자기 모멘트(μ_B/Fe: Bohr magnetons/Fe 원자)와 Fe 원자 성분 퍼센트 사이의 특성
Fig. 2. Characteristic of magnetic moment (μ_B/Fe: Bohr magnetons/Fe atom) vs. Fe atomic percent for CM Fe_xZr_{100-x} (x = 65 - 85%) thin films.

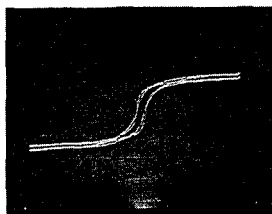
그림 3은 적층 직후, 수소화 직후, 그리고 수소화 후에 16달 동안 상온의 공기에 노출된 $Fe_{80}Zr_{20}$ CM 박막들의 상온에서 측정된 B-H loop 특성을 서로 비교하고 있다. 수소화 후에 자속밀도 (B), coercivity (H_c), 정방성 (squareness; $S=B_r/B_{100}$ 여기서 B_r =잔류자속밀도, $B_{100}=100$ Oe의 자기장일 때의 자속밀도), 그리고 인가된 최대자기장(100 Oe)에서의 곡선의 기울기가 증가 하였다(그림 3(b)). 수소화 후에 증가된 자속밀도 (또는 자기 모멘트)는 다음과 같이 설명 할 수 있다. 수소(2.2)원자와 Zr(1.2)원자 사이의 전기음성도 차가 수소와 Fe(1.6) 원자 사이의 전기음성도 차 보다 커서 수소가 Fe 보다 Zr과 결합하게 되면서 고립된 Fe원자들을 생성하게 된다. 이 Fe원자들은 CM 박막 내부에 이미 존재하고 있는 Fe 성분이 많은 핵들에 첨가되어 Fe 덩어리 상 (FM2)을 생성하고 그 결과 자속밀도가 증가하게 된다. 또한 증가된 coercivity는 침투된 수소가 박막 내에 내부 stress와 magnetostriction을 발생시키기 때문으로 사료된다.



(a) $x=10$ Oe/div, $y=0.1$ nwb/div



(b) $x=20$ Oe/div, $y=1$ nwb/div



(c) $x=1$ Oe/div, $y=2$ nwb/div

그림 3. (a) 적층 직후, (b) 수소화 직후, (c) 공기에 장기간 노출한 후의 $Fe_{80}Zr_{20}$ CM 박막의 B-H 특성
Fig. 3. B-H loops of (a) as-deposited, (b) hydrogenated, and (c) aged $Fe_{80}Zr_{20}$ CM thin films.

그림 3(c)에서의 B-H 곡선은 높은 자기 모멘트, 완전한 자기포화, 그리고 정상적인 자기특성을 나타낸다. B_r 과 B_{100} 은 공기 노출동안 높은 값으로 일정하였는데 이는 FM2 석출물이 공기 노출 후에도 계속 존재한다는 것을 뒷받침 한다. 이 결과는 수소화 된 균질의 강자성 Fe-Zr ribbon^[5] 들을 공기에 노출 시키면 수소가 빠져나가서 약자성 상태로 환원되는 가역적인 변환이 일어나는 경우와 다르다는 것을 알 수 있다.

위의 결과로부터 개발될 마이크로 크기의 구조체 재료로는 수소화 및 공기에 노출한 후에도 자기 모멘트가 가장 크게 증가하는 $Fe_{80}Zr_{20}$ 성분의 CM 박막을 사용하기로 결정 하였다.

2. 마이크로 크기의 강자성 구조체 형성

전자빔 사진식각기술을 사용하여 원형의 원도우(직경이 $70\mu m$)를 $Fe_{80}Zr_{20}$ CM 막 위에 형성하고 전기분해 방식으로 선택적인 수소화를 수행한 후의 마이크로 구조체 사진은 그림 4에 나타내었다. 또한 그림 5는 그림 4의 구조체에 대한 수소화 전 과 후의 B-H 자기특성을 나타낸다. 그림에서 알 수 있듯이 수소화 후에

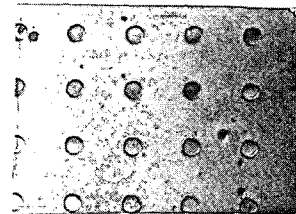


그림 4. 전자빔 사진식각 과 수소화 공정에 의해 제작된 마이크로 크기의 $Fe_{80}Zr_{20}$ CM 박막 구조체(직경이 $70\mu m$ 인 원)의 사진

Fig. 4. Photograph of micro-size $Fe_{80}Zr_{20}$ CM film structures (circles with diameter of $70\mu m$) prepared by electron-beam lithography and hydrogenation processes.

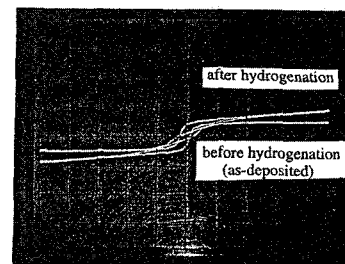


그림 5. 그림 4의 구조체에 대한 적층 직후 와 수소화 후의 B-H 특성($x=20$ Oe/div, $y=0.5$ nwb/div)

Fig. 5. B-H loops of as-deposited and hydrogenated structures shown in Fig. 4 ($x=20$ Oe/div, $y=0.5$ nwb/div).

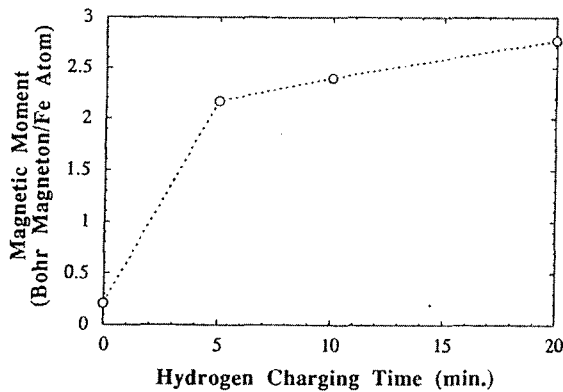


그림 6. 그림 4의 구조체의 수소화 충전 시간에 따른 자기 모멘트/Fe 원자

Fig. 6. Magnetic moment per Fe-atom of structures shown in Fig. 4 as a function of H charging time.

마이크로 구조체는 안정되고 우수한 연자성(soft) 자기 특성을 나타낸다. 즉, 앞절의 $Fe_{80}Zr_{20}$ CM 박막층에 대한 자기 특성 결과와 유사하게 수소화 후에 자속밀도, coercivity, 정방성, 자화율 등이 증가 하였다.

그림 6은 그림 4의 구조체를 전기분해 방식으로 수소화 시킬 때 수소화 충전시간에 따른 구조체의 자기 모멘트 변화특성을 나타낸다. 5분 이내에 $0.2 \mu_B/Fe$ 원자에서 $2.2 \mu_B/Fe$ 원자로 자기 모멘트가 급등하였고 그 후에 완만한 증가를 보여 20분에서 자기 모멘트는 $2.75 \mu_B/Fe$ 원자 이었다.

표 1. 마이크로 크기 $Fe_{80}Zr_{20}$ 구조체의 자기특성과 $Fe_{80}Zr_{20}$ CM 박막의 자기특성의 비교

Table 1. Comparison of magnetic properties of micro-size $Fe_{80}Zr_{20}$ structures to those of $Fe_{80}Zr_{20}$ CM film.

Parameters	$Fe_{80}Zr_{20}$ CM film		Micro-size $Fe_{80}Zr_{20}$ structures	
	Before Hydrogenation	After Hydrogenation	Before Hydrogenation	After Hydrogenation
B_{100} (nW)	0.2	2	0.25	0.375
H_c (Oe)	2	6	4	2
S	0.4	0.45	0.4	0.53

표 1은 III-2절에서 제시된 전자빔 사진식각 공정에 의해 제작된 마이크로 크기의 $Fe_{80}Zr_{20}$ CM 박막 구조체의 자기특성과 III-1절에서 제시된 기존기술에 의해 제작된 $Fe_{80}Zr_{20}$ CM 박막의 자기특성을 서로 비교 하고 있다. 표로부터 마이크로 크기의 $Fe_{80}Zr_{20}$ CM 박막 구조체의 경우 수소화 후의 B_{100} 가 49 % 증가하여 $Fe_{80}Zr_{20}$ 박막 보다 훨씬 더 적게 증가 하였다는 것을 알 수 있

다. 이는 구조체가 박막에 비하여 자성체의 양을 아주 적게 함유하고 있기 때문으로 사료된다. 또한 마이크로 크기의 $Fe_{80}Zr_{20}$ CM 박막 구조체가 수소화 후에 H_c 는 감소하고 Squareness (S)는 증가 하여 H_c 와 S 모두 증가한 $Fe_{80}Zr_{20}$ 박막 보다 더 안정되고 우수한 연자성 자기특성을 나타낸다는 것을 알 수 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 수소화 와 전자빔 사진식각 공정을 이용하여 비가역적이며 안정화된 마이크로 크기의 강자성 원형구조체를 성공적으로 개발 하였다. 수소화 과정 후에 Fe_xZr_{100-x} ($x=65-85\%$) CM 박막은 유사한 균질의 합금 막 보다 모든 성분에서 더 큰 자기 모멘트를 나타내었고 $Fe_{80}Zr_{20}$ 성분에서 가장 큰 증가를 보였다. 수소화된 $Fe_{80}Zr_{20}$ CM 막은 상온에서 16달 동안 공기 중에 노출 한 후에 아주 큰 자기모멘트 증가를 보여 안정되고 비가역적이며 연자성 상태로 변화됨을 알 수 있었다. 전자빔 사진식각기술을 사용하여 원형의 윈도우를 $Fe_{80}Zr_{20}$ CM막 위에 형성한 후에 이 윈도우를 통하여 선택적인 수소화를 실행하였고 그 결과 49 %의 자기 모멘트가 증가 하였다.

이 연구에 사용된 접근방법과 나노 리소그래피 기술을 사용하면 나노 크기의 강자성구조체를 개발 할 수 있어 MRAM의 응용분야에 사용할 수 있는 기대 효과가 있다.

참 고 문 헌

- [1] A. A. Fraerman, S. A. Gusev, I. M. Nefedov, Y. N. Nozdrin, I. R. Karetnikova, L. A. Mazo, M. V. Sapozhnikov, I. A. Shereshevsky, and L. V. Suhodoev, "Magnetization curves for two-dimensional rectangular lattices of permalloy nanoparticles: experimental investigation and numerical simulation," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 13, pp. 683-689, 2001.
- [2] Z. H. Wei, M. F. Lai, C. R. Chang, N. A. Usov, J. C. Wu, and J. Y. Lai, "Magnetization reversals in elliptical permalloy particles," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 40, pp. 2107-2109, July 2004.
- [3] B. I. Cho, W. Win, E. J. Yun, and R. M. Walser, "Soft magnetic properties of hydrogenated, compositionally modulated, amorphous, Fe-Zr thin films", *IEEE Trans. Magn.*, vol. 31 (No. 6), pp. 3859, Nov. 1995.

- [4] S. Rengarajan, E. J. Yun, W. S. Kang, and R. M. Walser, "Hydrogen induced inelastic anomaly in $\text{Fe}_{80}\text{Zr}_{20}$ multilayers", *IEEE Trans. Magn.*, Vol. 32 (No. 5), pp. 4591, Sept. 1996.
- [5] S. M. Fries, H. -G. Wagnet, U. Gonser, L. Schlapbach and R. M. Montoya, "Mössbauer investigations of the changes in the magnetic properties of amorphous iron rich Fe-Zr alloys with hydrogenation", *J. Magn., Magn. Mater.* Vol. 45, pp. 331-338, 1984.
- [6] Z. S. Wronski and A. H. Morrish, "Hydrogen induced magnetic phase transformation in $\text{Fe}_{90}\text{Zr}_{10}$ glass", *Phys. Lett.*, Vol. 101A, pp. 294-296, April 1984.

 저 자 소 개



윤 의 중 (정회원)

1985년 2월 고려대학교 전자공학과 공학사

1988년 12월 미국 University of Texas at Austin 전기공학과 공학석사

1994년 5월 미국 University of Texas at Austin 전기공학과 공학박사

1994년 6월~1996. 8월 미국 University of Texas at Austin 부설

Center for Magnetics Post-Doctor 연구원

2004년 9월~2005. 8월 미국 University of Texas at Austin, 나노입자 개발 연구센터,
교환교수

1996년 9월~현재 호서대학교 정보제어공학과 부교수

<주관심분야 : 고주파(RF) 수동 부품용 자성박막 (또는 Chip) 인덕터 및 변압기 설계 및 제작 연구,
고주파(RF)용 자성박막재료 개발, MEMS기술을 이용한 Si 압력센서 개발, PIN Diode Array를 이용한
의료 영상기기 개발, 나노입자 자성체 합성 연구>