

센서용 거대자기저항 스핀밸브소자의 열처리 효과

이상석*

상지대학교 한방의료공학과, 강원도 원주시 우산동, 220-702

박상현 · 소광섭

서울대학교 물리천문학부 한의학물리연구실, 서울시 관악구 신림9동, 151-747

주호완

상지대학교 생명과학연구소, 강원도 원주시 우산동, 220-702

김기왕

상지대학교 한의예과, 강원도 원주시 우산동, 220-702

황도근

상지대학교 응용물리전자학과, 강원도 원주시 우산동, 220-702

(2007년 8월 7일 받음, 2007년 8월 21일 최종수정본 받음)

셀(cell) 단위의 생체분자의 자성특성 검출을 위한 거대자기저항-스핀밸브(giant magnetoresistance-spin valves; GMR-SV) 바이오센서로서 미세 패터닝 모양에 따라 길이 방향과 폭 방향 용이축에 의존하는 자기저항 특성을 연구하였다. 바이오센서(biosensor)로서 사용할 스핀밸브 다층구조는 glass/NiO/NiFe/CoFe/Cu/CoFe/NiFe 이었다. 자성 다층박막의 일축이방성을 만들기 위해 증착 시와 소자 패터닝 후 진공 열처리를 200 °C에서 300 Oe 정도 외부자기장을 인가하였다. 형상자기이방성 효과를 고려하여 광 리소그래피 과정으로 얻은 미세 활성영역 패터 사이즈는 $2 \times 5 \mu\text{m}^2$ 로 정하였다. 2단자법으로 길이방향의 센싱전류와 폭 방향의 고정층의 용이축 방향 각도에 의존하는 자장민감도의 변화는 바이오센서 소자로서 활용에 중요한 요인임을 확인하였다.

주제어 : 거대자기저항-스핀밸브, 바이오센서, 열처리 효과, 자장민감도, 자성층 용이축

I. 서 론

GMR-SV(giant magnetoresistance-spin valves) 소자는 나노기술과 생명공학기술의 발전과 생물학 및 의학적인 학제간 융합연구의 발전으로 DNA(deoxy nuclei acid) 분자 칩(chip)이나 고감도 생체센서로 활용하기에 이르렀다[1, 2]. 생체분자로부터 나오는 생체신호 검출을 위해 개발된 전형적인 생체센서인 바이오센서(biosensor)는 생물학적 인지시스템과 물리화학적 신호변환기(transducer)를 조합하여 특이한 분자 종에 선택적으로 반응을 분석하는 핵심 소자들로 구성되어 있다[3, 4].

최근 고감도 나노자성 바이오센서를 이용해 생체분자들의 존재 및 운동과 자성특성 관찰이 활발히 시도되고 있다. GMR 자기센서를 이용한 DNA 식별 tag 응용에 대한 연구가 수행되어 실험실 수준에서 수십 개 미만의 분자를 식별할 수 있는 의료용 바이오 칩 센서(bio-chip sensor)가 국·

내외 여러 연구팀에서 개발하였다[5, 6]. 바이오센서에 대한 수요가 가장 많은 의료부문에 조만간 큰 시장이 형성되어 고도의 치료 및 진단 기술을 요하는 기기의 핵심소자로서 각광을 받을 것으로 예상된다. 따라서 생체분자의 자성 특성과 생체 조직으로 이동할 수 있는 관내에서 결맞음 운동을 하는 실제 모습을 광학 현미경 사진으로 얻거나, 그 물성적 특징 중 하나인 자기적 특성 여부를 확인할 수 있을 것으로 보인다.

개발될 바이오센서는 특이 종 분자를 선택함에 있어서 자성신호를 이용한 생물학적과 화학적 분자 단위의 입자의 운동을 관찰에 용이할 것이다. 수 μm 의 자성 비드(bead)와 수십 nm 크기의 나노 자성입자의 자성특성 조사 및 운동으로 인하여 자기장의 변화는 소자에 미치는 충분한 신호의 크기로 관찰할 수 있음을 그동안의 여러 연구결과가 발표되었다[4, 5]. 앞으로 생체자기 재료인 자성 비드에 코팅된 Streptavidin 입자와 바이오-틴(tin)의 강한 결합력을 이용한 선택적인 자성 센서소자로서 장점과 우수한 특성을 통해 충분히 나노 바이오 소자로서 개발이 가능할 것으로 기대된다[7]. 현재 이루어

*Tel: (033) 730-0415, E-mail: ssllee@sangji.ac.kr

어지고 있는 자성 비드를 분자 및 셀에 흡착을 하여 생체 입자들의 반응과 활동성을 상세하게 규명하는 것이 생명 및 의학에서 매우 중요한 요소일 것이다.

본 연구는 나노자성 감지 GMR-SV 바이오센서로 이용할 목적으로 제작된 소자가 고감도 기능을 향상 시키는 방법을 실험적인 결과를 바탕으로 제시하고자 하였다. 즉, 자성 고정층은 폭 방향으로 자성 용이축으로 하고 자성 자유층은 길이 방향으로 형상자기 이방성을 갖도록 유도하여 그 자기저항 특성의 변화를 관찰하여 분석하였다.

II. 실험 방법

GMR-SV 바이오센서용 시료는 Glass(7059) 기판 위에 증착된 NiO(300 Å)/NiFe(20 Å)/CoFe(10 Å)/Cu(26 Å)/(CoFe(10 Å)/NiFe(40 Å) 다층구조 구조로 rf 및 dc 마그네트론 스퍼터링 시스템(sputtering system)을 이용하여 상온에서 제작하였다 [8, 9]. 챔버의 기본진공도와 Ar 가스의 작업진공도는 각각 3×10^{-6} Torr와 3×10^{-3} Torr를 유지하였다. 3인치 타겟과 시편의 거리 약 80 mm에서 증착율과 증착 균일도를 결정하는 rf 전력과 dc 인가 전압/전류 값을 NiO, NiFe, CoFe, 그리고 Cu 증착에 대해서는 각각 100 W, 400 V/120 mA, 350 V/80 mA 그리고 300 V/51 mA로 정하였다. 이 조건에서 타겟 NiO, Ni₈₀Fe₂₀, Co₉₀Fe₁₀, 그리고 Cu의 증착율은 각각 0.5 Å/s, 2.0 Å/s, 1.5 Å/s, 2.0 Å/s 이었다. 증착 중 일축 이방성을 유도하기 위한 외부 자기장의 크기는 약 300 Oe 이었다.

우선적으로 상온에서 8 mm 폭과 길이 20 mm의 그림자(shadow) 금속 마스크를 이용하여 증착된 4 단자 GMR-SV 다층박막 구조형 시료를 자기저항 특성을 조사하였다. 리소그래피 공정을 이용하여 $2 \times 15 \mu\text{m}^2$ 의 PR(photoresist) 영역을 남기고 ECR(electron cyclotron resonance) Ar 이온 밀링으로 식각을 하였다. 여기서 GMR-SV 다층박막 증착시 인가한 일축 자기이방성의 방향에 박막 면상으로 평행하거나 수직하도록 식각된 소자 길이 15 μm 에 해당하는 방향을 정하였다. Fig. 1에서 보여준 미세 패터닝 소자처럼 밀링 후 아세톤으로 PR을 제거하고 다시 리소그래피 lift-off 방식으로 $2 \times 5 \mu\text{m}^2$ 의 실제 영역만 남게 Al(500 Å)/Cu(200 Å) 전극을 형성하였다. 소자 공정 효과로 인한 산화막 및 표면 오염으로 인한 자기저항 특성 변화를 최소화하기 위하여 표면 처리과정을 거친 후 *in-situ* 공정으로 바로 Al/Cu 전극을 증착하였다.

제작된 GMR-SV 바이오센서의 자장민감도를 향상시키기 위하여 제작된 시료를 300 Oe의 균일한 외부자기장 하에서 진공열처리를 행하였다. 열처리시 챔버의 진공도는 3×10^{-6} Torr를 유지하였다. 상온에서 5 °C/min 속도로 200 °C까지 증

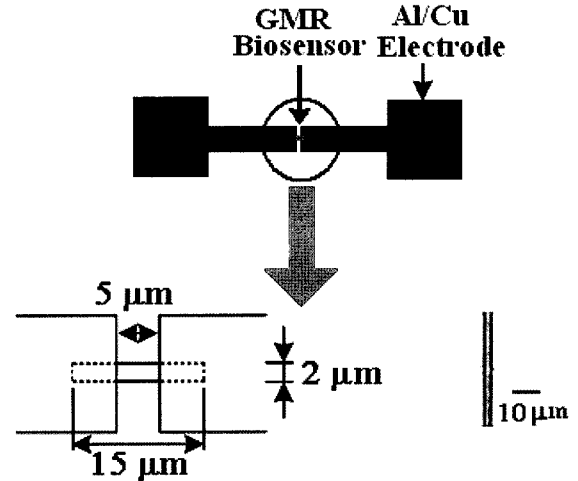


Fig. 1. Schematic and real device feature of the fabricated GMR-SV biosensor with a size of $2 \times 5 \mu\text{m}^2$.

가하였고, 200 °C에서 1시간 머무른 후 5 °C/min 속도로 상온까지 하강하였다. 열처리시 인가한 외부자기장에 의해 GMR-SV 소자의 다층 하부구조에서 자성 고정층인 CoFe/NiFe bilayer의 용이축 방향을 폭방향으로 유도하였고, 상부 구조 자성 자유층인 CoFe/NiFe bilayer의 용이축 방향은 형상자기이방을 따르는 길이방향으로 유도하였다.

위에서 언급한 제작된 시료 및 소자의 자기저항 특성을 관찰하기 위해 보자력(H_c), 교환결합세기(H_{ex}), 자기저항비(magnetoresistance ratio; $MR(\%)$), 그리고 자장민감도(magnetic sensitivity; MS)는 상온에서 2-단자 자기저항 측정시스템으로 측정된 자기저항곡선으로부터 각각 결정하였다.

III. 실험결과 및 분석

Fig. 2는 GMR-SV 박막의 자기저항특성 곡선들을 보여준 결과이다. Glass(7059)/NiO(300 Å)/NiFe(20 Å)/CoFe(10 Å)/Cu(26 Å)/(CoFe(10 Å)/NiFe(40 Å) 다층박막의 시료는 미세 패터닝 하기 전 Fig. 2(a)과 같이 그림자 마스크를 이용하여 제작되었다. Fig. 2(b)와 (c)는 폭 8 mm 시료에 대한 4단자 법으로 측정된 major와 minor loop의 MR (magnetoresistance) 곡선이다. MR 비와 내부저항은 각각 Fig. 2(b)에서 8.8 %와 25 Ω 로 나타났다. 한편 고정층(pinned layer)인 하부 삼층구조(trilayer)인 NiO(300 Å)/NiFe(20 Å)/CoFe(10 Å)의 교환결합세기(H_{ex}), 보자력(H_c)의 값은 각각 140 Oe와 105 Oe 이었다. 비자성층 Cu층을 사이로 자유층(free layer)인 CoFe(10 Å)/NiFe(40 Å)는 하부 고정층간의 상호결합력 8.0 Oe 이었고, 보자력은 8.2 Oe로 연자성 히스테르시스 특성을 갖고 있음을 Fig. 2(c)에서 얻을 수 있었다. 또한 고감도 소자의 자화 특성을 결정하는 외부자기장 민감도는 $MS = 1.5 \%$ /Oe 이었다.

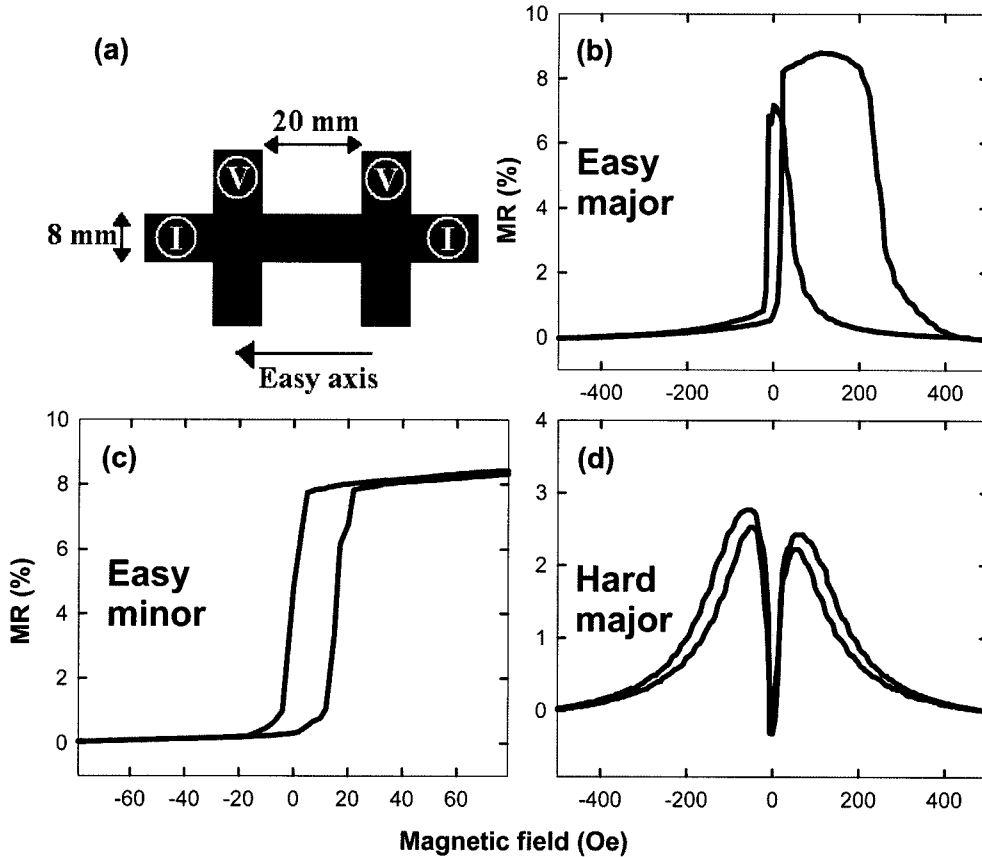


Fig. 2. Magnetoresistive curves measured by 4-probe method for the micro pre-patterned NiO(300 Å)/NiFe(20 Å)/CoFe(10 Å)/Cu(26 Å)/CoFe(10 Å)/NiFe(40 Å) GMR-SV multilayer structure: (a) The patterning size of shadow mask, (b) the major loop of MR curve according to the easy axis, (c) the minor loop of MR curve according to the easy axis, and (d) the major loop of MR curve according to the hard axis.

이것은 미세 패턴 후 얻어질 양호한 민감도를 유지할 수 있도록 충분한 자기저항 특성인 것으로 사료된다. 또한 곤란축 (hard axis)으로 외부자기장을 가하여 얻은 MR비는 GMR-SV 박막의 자기이방성(anisotropic magnetoresistance; AMR) 효과에 의한 감소로 약 2.5% 근방의 값으로 Fig. 2(d)에서

나타났다.

Fig. 3은 미세 패턴 후 NiO based GMR-SV 다층박막 바이오 센서의 2단자 범으로 측정된 자기저항 곡선들이다. Fig. 3(a)에서 Al/Cu 전극으로 덮은 부분을 제외한 미세 패턴된 $2 \times 5 \mu\text{m}^2$ 모양과 용이축 방향을 표시하였다. 증착시 형

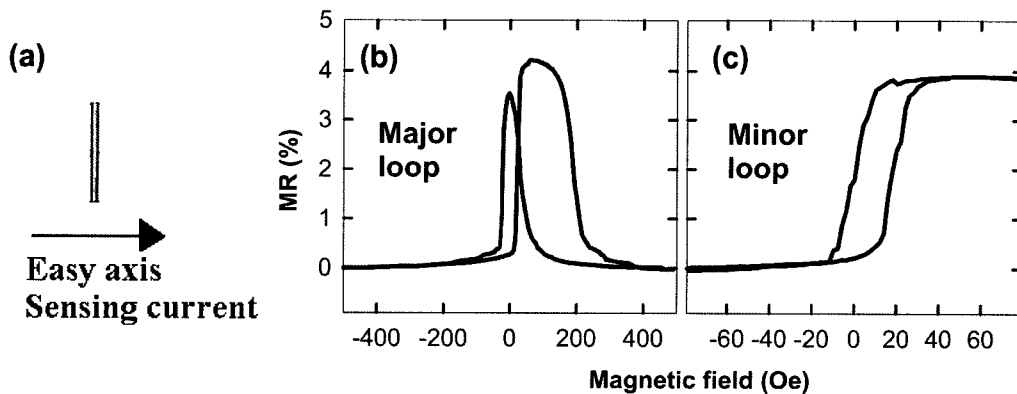


Fig. 3. Magnetoresistive curves measured by 2-probe method for the micro post-patterned NiO(300 Å)/NiFe(20 Å)/CoFe(10 Å)/Cu(26 Å)/CoFe(10 Å)/NiFe(40 Å) GMR-SV multilayer structure: (a) The feature of micro patterning size of $2 \times 5 \mu\text{m}^2$ and the direction of the easy axis, (b) the major loop of MR curve according to the easy axis, and (c) the minor loop of MR curve according to the easy axis.

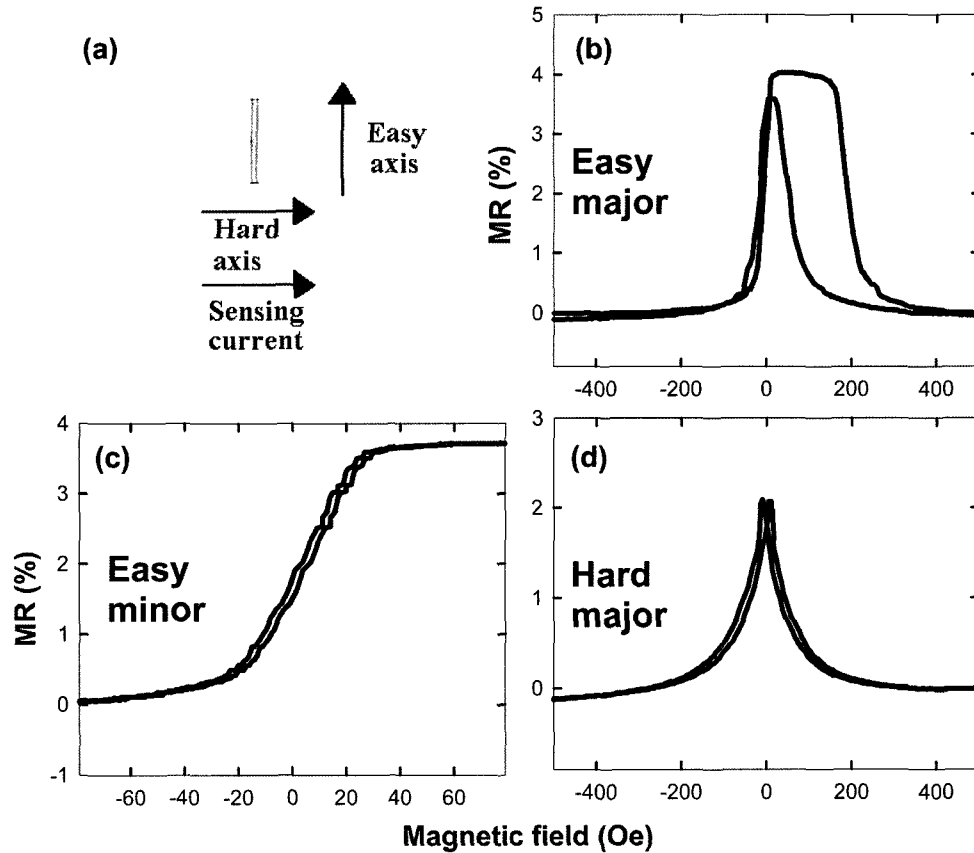


Fig. 4. Magnetoresistive curves measured by 2-probe method for the micro post-patterned and post-annealed NiO(300 Å)/NiFe(20 Å)/CoFe(10 Å)/Cu(26 Å)/CoFe(10 Å)/NiFe(40 Å) GMR-SV multilayer structure: (a) The feature of micro patterning size of $2 \times 5 \mu\text{m}^2$ and the direction of the easy axis and hard axis, (b) the major loop of MR curve according to the easy axis, (c) the minor loop of MR curve according to the easy axis, and (d) the major loop of MR curve according to the hard axis.

성된 일축 이방성인 미세 패턴의 용이축 방향으로 측정시 외부 자기장을 인가하여 동일한 센싱전류 방향축으로 하여 측정하였다. Fig. 3(b)와 3(c)에서 용이축 방향 얻은 자기저항곡선의 major loop으로부터 패터닝 전의 자기저항 특성을 보여준 Fig. 2(b)와 달리 H_{ex} 과 H_c 의 값은 각각 120 Oe, 90 Oe로 조금 감소한 반면에, MR과 MS의 값은 각각 4.2%와 0.3%/Oe로 크게 감소하였다. 특히 Fig. 3(c)는 하부 고정층 NiFe/CoFe과 상부 자유층 CoFe/NiFe 사이의 상호결합력과 보자력은 거의 8.0 Oe 근방 값으로 패터닝 전의 값들과 비슷함을 보여 주었다. 한편으로는 초기 자화방향과 측정전류 방향 차이에 의한 효과가 반자장효과(형상이방성) 보다 클 것으로 사료된다. 이러한 현상은 측정시 내부저항보다는 표면저항이 포함된 2단자 저항값이 85 Ω으로 증가한 것뿐 아니라, 리소그래피 soft와 hard baking 공정시 공기 중에서 90 °C와 110 °C 열적 효과와 PR 도포 후 자유층의 표면 손상으로 인한 것으로 보인다.

Fig. 3에서 논의 했듯이 길이 방향으로 용이축을 설정한 NiO based GMR-SV 다층박막 바이오센서가 폭 방향으로

용이축을 유도하기 위해 200 °C에서 영구자석을 이용하여 300 Oe의 균일한 자기장하에서 1시간 동안 진공열처리를 행하였다. 용이축과 곤란축 그리고 센싱전류 방향을 도시한 것이 Fig. 4(a)에 나타내었다. 열처리 후 상온에서 2단자 범으로 측정한 자기저항 곡선들의 용이축 major와 minor loop들을 Fig. 3(b)와 3(c)에 각각 나타내었고, 곤란축의 major loop는 Fig. 3(d)에 나타내었다. 열처리 전과 후의 자기저항 곡선에 조사된 H_{ex} , H_c , 그리고 MR 값은 각각 120 Oe, 90 Oe, 그리고 4% 근방에서 다소 변화가 없었다. 그러나 열처리 후 자장민감도인 MS 값은 0.3%/Oe에서 0.1%/Oe로 3배 정도 줄어들었다. 반면에, 열처리 전에 보자력 20 Oe를 갖는 용이축 minor loop가 열처리 후 히스테리시스(hysteresis) 특성뿐만 아니라 상호결합력이 거의 없는 보자력 2 Oe로 10배 정도 줄어든 minor loop로 변하였다. 이것은 Fig. 3(b)와 3(c)의 MR 곡선 특성처럼 초기 자화방향과 측정전류 방향 차이에 의한 효과가 반자장효과 보다 클 것으로 사료된다. 이러한 결과로 볼 때, 0 Oe에서 외부의 미세 자기장 변화에 거의 선형적 비례하는 특성을 갖는 열처리 후 minor 자기저

항곡선이 자장민감도가 크게 개선이 된다면 자성입자의 검출에 용이한 바이오소자로 적용할 수 있을 것으로 보인다.

일축 이방성 자기장하에서 진공 열처리 실험결과로 알 수 있는 것은 자성 고정층의 용이축은 GMR-SV 바이오센서의 폭 방향으로 정하고 자성 자유층은 형상자기이방성에 의해 설정되는 길이 방향으로 용이축을 정하는 것이 가장 좋은 소자 개발 요건이다. 즉, GMR-SV 다층박막 증착시 생성시키는 일축이방성 자기장의 용이축과 90°가 되게 소자의 길이 방향으로 패터닝하는 것이 중요하다. 본 연구에서 자장민감도를 감소시키면서 열처리를 통하여 형상자기이방성을 형성시키는 이유는 GMR-SV에서 자유층 보자력의 최소화로 나타난 0 Oe 근방에서 외부의 미세자기장 증감에 선형적으로 반응하는 최적조건을 얻기 위함이었다. GMR-SV 소자가 극미세 자기장 검출용 바이오 소자로서 사용될 때, 갖추어야 할 주요 특성들인 선형적인 민감도와 큰 출력 값 등을 보유하는 것이다. 따라서 자성 고정층과 매우 soft한 자유층의 일축 자기이방성들이 반드시 서로 직교할 때 생기는 미세 패터닝소자의 MR 특성이 AMR 효과에 의한 선형적인 민감도와 GMR 효과에 의한 큰 출력 값이 포함되어야만 한다. 한편, 진공 열처리를 통해 모든 소자 개발의 리소그래피 공정 온도 150 °C에서 용이축의 요동을 없애는 것이 필요하다. 그 밖에도, as-grown된 IrMn, FeMn, 그리고 NiMn based GMR-SV 소자들의 경우, 후 진공열처리를 마지막 공정으로 도입할 때 위에서 제시한 실험결과를 바탕으로 형상자기이방성을 고려한 용이축 설정을 소자의 폭 방향으로 정하는 것이 가장 이상적인 방법으로 사료된다.

IV. 결 론

생체분자의 자성특성 검출을 위한 glass/NiO/NiFe/CoFe/Cu/CoFe/NiFe GMR-SV 바이오센서로서 미세 패터닝 모양에 따라 길이 방향의 형상자기이방성 효과와 폭 방향 용이

축에 의존하는 자기저항 특성을 조사하였다. 자성 다층박막의 일축이방성은 증착시와 2×5 μm² 리소 패터닝 후 길이방향으로 용이축을 설정한 바이오센서의 자기저항 특성과 진공 열처리시 300 Oe 정도 외부자기장을 폭 방향으로 용이축이 설정되도록 인가한 소자를 측정하여 얻은 자기저항 특성과 비교하였다. 자성 고정층의 용이축은 GMR-SV 바이오센서의 폭 방향으로 정하고 자성 자유층은 형상자기이방성에 의해 설정되는 길이 방향으로 용이축을 정하는 것이 가장 좋은 소자 개발 요건임을 제시하였다.

감사의 글

이 논문은 서울대학교 한의학물리연구실의 NRL(M1-0300-00-0324) program과 2007년도 상지대학교 교내연구비 지원에 의해 연구가 수행되었습니다.

참고문헌

- [1] D. A. Baker, Nature, **405**, 39 (2000).
- [2] G. Li, S. Sun, R. J. Wilson, R. L. White, N. Pourmand, and S. X. Wang, Sens. Acut. A, **126**, 98 (2006).
- [3] D. L. Graham, H. A. Feliciano, P. P. Fretias, L. A. Clarke, and M. D. Amaral, Sens. Acut. B, **107**, 936 (2005).
- [4] S. H. Park, K. S. Soh, M. C. Ahn, D. G. Hwang, and S. S. Lee, J. Kor. Mag. Soc., **16**, 157S (2006).
- [5] S. S. Lee, S. H. Park, and K. S. Soh, Sae Mulli, **52**, 564 (2006).
- [6] B. M. de Boer, J. A. H. M. Kahlman, T. P. G. H. Jansen, H. Duric, and J. Veen, Biosens. Bioelectron., **22**, 2366 (2006).
- [7] D. K. Wood, K. K. Ni, D. R. Schmidt, and A. N. Cleland, Sens. Acut. A, **120**, 1 (2005).
- [8] S. S. Lee, D. G. Hwang, J. K. Kim, and K. Rhie, J. Kor. Phys. Soc., **40**, 484 (2002).
- [9] J. G. Choi, S. S. Lee, D. G. Hwang, and S. W. Kim, Sae Mulli, **50**, 334 (2005).

Post-annealing Effect of Giant Magnetoresistance-Spin Valve Device for Sensor

Sang-Suk Lee*

Dept. of Oriental Biomedical Engineering, Sangji University, Wonju 220-702, Korea

Sang-Hyun Park and Kwang-Sup Soh

Biomedical Physics Laboratory, School of Physics and Astronomy, Seoul National University, Seoul 151-747, Korea

Ho-Wan Joo

Life Science Institute, Sangji University, Wonju 220-702, Korea

Gi-Wang Kim

College of Oriental Medicine, Sangji University, Wonju 220-702, Korea

D. G. Hwang

Department of Applied Electronic Physics, Sangji University, Wonju 220-702, Korea

(Received 7 August 2007, in final form 21 August 2007)

In order to detect of the magnetic property in the cell unit, we studied the GMR-SV (giant magnetoresistance-spin valves) biosensor, which was depended on the micro patterned features according to two easy directions of longitudinal and transversal axes. Here, the multilayer structure was glass/NiO/NiFe/CoFe/Cu/CoFe/NiFe. The uniaxial anisotropy direction was applied to the patterned biosensor during the deposition and vacuum post-annealing at 200 °C under the magnitude of 300 Oe, respectively. Considering the magnetic shape anisotropy effect, the size of micro patterned biosensor was a $2 \times 5 \mu\text{m}^2$ after the photo lithography process. By our experimental results, we confirmed that the best condition of GMR-SV biosensor should be the same direction of the axis sensing current and the easy axis of pinned NiO/NiFe/CoFe triple layer oriented to the width direction of device, and the direction of the easy axis of free CoFe/NiFe bilayer was according to the longitudinal direction of device.

Keywords : giant magnetoresistance-spin valve (GMR-SV), biosensor, post-annealing effect, magnetic sensitivity, magnetic easy axis