

CoNbZr/Cu/CoNbZr 다층막의 습식 식각에 관한 연구  
A Study on the Wet Etching of CoNbZr/Cu/CoNbZr Multi-Layer Films

김현식 경남대학교 공과대학 무기재료공학과  
민복기 한국전기연구소 비정질재료연구팀  
송재성 한국전기연구소 비정질재료연구팀  
이영생 창원대학교 공과대학 재료공학과  
오영우 경남대학교 공과대학 무기재료공학과

Hyun-Sik Kim Dept. of Inorganic Material Eng., Kyungnam University  
Bok-Ki Min Korea Electrotechnology Research Institute  
Jae-Sung Song Korea Electrotechnology Research Institute  
Young-Seang Lee Dept. of Material Eng., Changwon University  
Young-Woo Oh Dept. of Inorganic Materials Eng., Kyungnam University

Abstract

스퍼터링법으로 제조한 CoNbZr/Cu/CoNbZr 다층막에 대해 습식 식각법으로 패턴을 형성하기 위해 새로운 식각 용액을 제조하여 이 용액의 최적의 식각 조건에 대해 연구하였다. 염기성 수용액은 농도에 관계없이 Cu만을 선택적으로 식각하며 CoNbZr 비정질 박막은 식각하지 않았다. 그러나, 본 연구에서 제조한 17.5 mol%의 염기성 수용액에 HF를 20 mol% 혼합한 식각 용액으로 CoNbZr/Cu/CoNbZr 다층막을 동시에 식각할 수 있었다. 또한 이 식각 용액은 CoNbZr/Cu/CoNbZr 다층막을 3단계로 식각하고 식각된 단면은 이방성 구조를 가지며, 매우 우수한 식각 특성을 나타내었다.

1. 서 론

최근 고도 정보사회의 발전에 따라 이동통신기와 캠코더 등의 고기능 전자기기의 보급이 확산되면서 이러한 기기의 소형화, 박형화 및 경량화가 급격히 추진되고 있다. 오늘날 반도체 기술의 발전에 힘입어 각종 전자기기 부품의 집적화가 진행되고 있으며, 더 나아가서 전체 회로 소자들의 집적화에 눈을 돌리고 있다. 이러한 집적화를 위해서는 회로 요소에 사용되는 모든 부품들의 소형화가 우선되어야 함은 더 말할 나위가 없다.

대부분의 전자기기 회로는 인덕터, 트랜스포머, 필터 등의 수동 자기소자가 트랜지스터 등의 반도체 능동소자와 함께 조합되어 그 기능을 발휘하고 있다. 그러나 자기소자의 소형화는 반도체 소자의 발전 속도에 비하여 그 진전이 매우 더딘 실정이다. 이는 그만큼 자기소자의 소형화를 위한 기술이 매우 어렵다는 것을 입증하는 것이기도 하다<sup>1)</sup>.

일반적으로 마이크로 자기소자(Micro Magnetic

Device)의 제조공정은 소자 설계기술, 박막 제조기술, 패턴 가공기술 등으로 이루어진다. 그러나 패턴 가공 기술은 다른 공정에 비해 상당히 뒤떨어져 있다. 이는 자성막/도체막/자성막의 형태로 구성된 마이크로 자기소자의 자성막에 대한 식각 기술이 상당히 뒤떨어져 있기 때문이다.

일반적으로 식각에 이용되는 방법은 크게 건식 식각법과 습식 식각법이 있다.<sup>2)</sup> 건식 식각법에는 Plasma etching, Ion beam etching, Reactive ion etching, Ion milling 등이 있으며 이방성 식각과 1 $\mu$ m 이하의 정밀 패턴의 형성이 가능하다는 장점을 가지고 있는 반면, 공정 시간이 길고, 많은 비용이 요구되는 등의 단점도 가지고 있어 습식 식각법에 비해 경제성이 없다. 한편 습식 식각법은 화학용액을 이용하는 방법으로써 공정 시간이 짧고 경제적이며 생산성이 있고, 사용 장치가 간단하다는 장점이 있지만, 식각이 등방성으로 이루어지기 때문에 1 $\mu$ m 이하의 미세 패턴을 형성시키기는 어렵다<sup>3)</sup>.

현재 마이크로 자기소자의 패턴의 크기는  $10\mu\text{m}$  이상이므로 적당한 식각 용액을 이용한다면 습식 식각법으로도 충분히 패턴을 형성시킬 수 있지만, 자성막/도체막/자성막의 구조로된 다층막을 습식 식각할 수 있는 식각 용액이 알려져 있지 않기 때문에 이온 밀링과 같은 건식 식각법으로 패턴을 형성하고 있어 마이크로 자기소자를 제조하는데 많은 시간이 소요되며 경제성이 없다<sup>4)</sup>.

따라서 본 연구는 마이크로 자기소자의 패턴을 형성하기 위해 기본 구조인 자성막/도체막/자성막의 다층막을 제조하여 이 다층막을 습식 식각법으로 동시에 식각할 수 있는 적절한 식각 용액과 최적의 식각 조건을 설정하는데 그 목적이 있다.

## 2. 박막 제조 및 식각 실험

### 2.1 박막 제조

자성막/도체막/자성막의 다층막 RF Magnetron Sputtering법으로 Si wafer를 기판위에 증착하였다. 이때 타겟으로 Cu(99.99%)와  $\text{Co}_{88}\text{Zr}_{12}\text{Nb}_{2.5}$ (이하 CNZ 합금이라 칭함)를 사용하였다. 표 1에 본 실험에서 제조한 CNZ/Cu/CNZ 다층막의 증착 조건을 나타내었다.

표 1 CNZ/Cu/CNZ 다층막의 증착 조건

Condition Films	Vacuum (torr)	Power (W)	Pressure (mtorr)	Thickness ( $\mu\text{m}$ )
Cu Film	$< 3 \times 10^{-7}$	200	20	10
CNZ Film	$< 3 \times 10^{-7}$	100	10	0.7

### 2.2 패턴 형성

스퍼터링법으로 증착된 CNZ/Cu/CNZ 다층막 위에 감광제(Photoresist, PR)를 도포하기 전에 박막과 PR의 접착력을 향상시키기 위해 먼저 HMDS(Hexamethyldisilane)를 도포한 후 스핀 코팅기를 이용하여 PR을  $1.2\mu\text{m}$  두께로 균일하게 도포시켰다. 또한 PR을 건조시키고, 접착도를 향상시키기 위해  $95^\circ\text{C}$ 에서 30분간 soft baking을 행한 후 노광하였다. 노광은 spiral형으로 패턴된 Cr 마스크와 Aligner(Canon PLA-600F, proximity mask aligner)를 이용하여 UV 광으로 12mW 노출에너지로 9초 동안 행하였고, 감

광된 PR은 현상액과 물을 6:1로 혼합한 용액에서 70초 동안 현상한 후, 잔여 용제를 제거하고 다층막과 PR의 접착도를 향상시키기 위해  $110^\circ\text{C}$ 에서 30분간 hard baking을 행하였다.

식각은 염기성 수용액과 불산을 적당한 비로 혼합한 용액에서 CNZ/Cu/CNZ 다층막을 일정 시간동안 습식 식각한 후 PR stripper 용액에서 PR을 제거하여 최종 패턴을 형성하였다.

### 2.3 특성 평가

증착된 막의 두께와 식각 후의 두께 변화는 Surface Profilometer(Alpha-step 500 Surface profiler)를 이용하여 측정하였고, 식각된 다층막의 단면과 식각 양상은 SEM(Scanning Electron Microscopy, HITACHI 社, S-2700)으로 관찰하였으며, 증착된 CNZ합금과 Cu막의 결정 구조는 XRD(Philips, PW 1830)를 이용하여 분석하였다

## 3. 결과 및 고찰

그림 1에 스퍼터링법을 이용하여 표 1에 나타난 증착 조건으로 증착한 CNZ/Cu/CNZ 다층막의 단면 구조를 나타내었다. 증착된 다층막 중 하부층 CNZ막은 매우 치밀한 단면 구조로 이루어져 있으며, 중간층인 Cu막은 전형적인 주상 조직(columnar structure)를 나타내고 있다. 상부층 CNZ막은 Cu막 위에 증착되었기 때문에 주상조직의 사이를 채우면서 Cu막과 비슷한 양상으로 증착되어 있어서 사진상으로는 Cu막과 상부층 CNZ막을 식별하기는 어렵지만, 식각 양상의 변화를 관찰하면 상부층 CNZ막을 확연하게 구분할 수 있다.

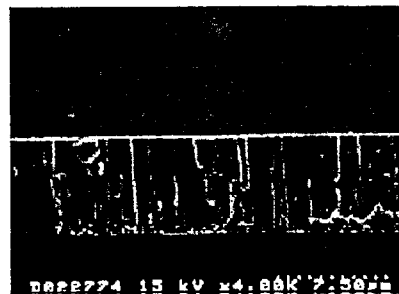


그림 1 스퍼터링법으로 증착된 CNZ/Cu/CNZ 다층막의 단면 구조

증착된 CNZ 합금막과 Cu막의 X-선 회절 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. 증착된 CNZ 합금막은 비정질 상임을 알 수 있고, Cu막은 (111)면이 주피크인 전형적인 구리임을 확인할 수 있었다.

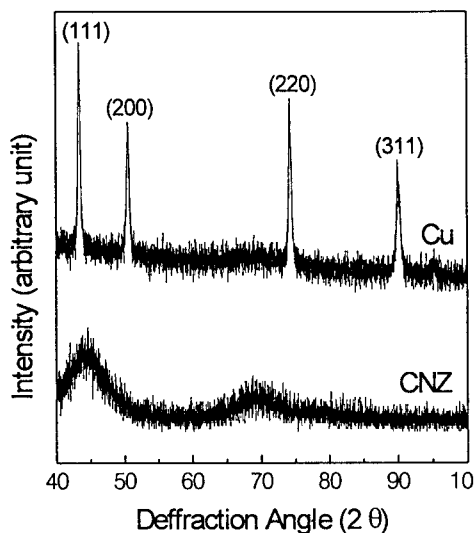


그림 2 증착된 Cu막과 CoNbZr막의 X-선 회절 패턴

본 실험에서는 중간층 Cu막의 두께가 전체 두께의 90% 이상 차지하므로 먼저 Cu를 식각 시킬 수 있는 식각 용액 중에서 인체에 유해한 산성 수용액보다는 염기성 수용액을 기본 용액으로 선택하여 몰(mole) 농도 변화에 따른 Cu막의 식각 특성을 조사하였으며, 그 결과를 그림 3에 나타내었다. 농도가 진할수록

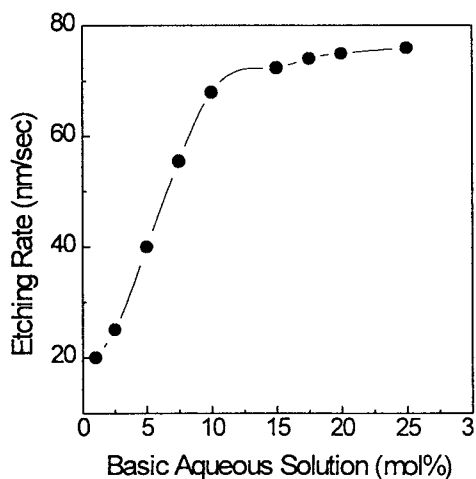


그림 3 염기성 수용액의 농도(mol%) 변화에 따른 Cu막의 식각속도 변화

수록 식각 속도는 증가하지만, 농도가 15 mol% 이상이 되면 식각 속도가 완만해짐을 알 수 있다. 이는 적정 농도의 염기성 수용액과 Cu가 반응하여 Cu 염화물과 같은 식각 반응물이 생성되고<sup>5)</sup>, 이 반응물들이 Cu막 표면에 얇게 분포되어 식각 속도를 저하시키므로 일정 농도 이상에서는 식각 속도가 거의 변하지 않기 때문이라고 생각된다. 따라서 본 실험에서는 식각 공정의 여유도를 고려하여 농도가 17.5 mol%인 염기성 수용액(이하 K175 용액이라 칭함)을 기본 식각 용액으로 설정하였다.

그림 4에 CNZ/Cu/CNZ 다층막을 기본 용액으로 설정한 K175 용액에서 300초 동안 습식 식각한 다층막의 단면 구조를 나타내었다. 중간층 Cu막은 전식법으로 식각한 형태와 유사하게 거의 수직에 가까운 이방성 형태로 식각되었지만, 상부층과 하부층의 CNZ막은 거의 식각되지 않았다. 이로 부터 K175 용액은 Cu막만을 선택적으로 식각하는 특성을 가진 반면, CNZ막은 거의 식각하지 않는다는 것을 알 수 있었다.



그림 4 농도 17.5 mol%인 염기성 수용액으로 식각한 CoNbZr/Cu/CoNbZr 다층막의 단면 구조

따라서 본 연구에서는 CNZ막과 Cu막을 동시에 식각하기 위해 혼합물로서 HF(불산)를 선택하였으며, 그림 5에 불산 농도 변화에 따른 다층막의 식각 양상을 나타내었다. 그림 (a)는 다층막을 K175용액에 HF를 10 mol% 혼합한 용액에서 300초 동안 식각하였을 때의 식각 특성을 나타낸 것으로, 상부층 CNZ막은 과식각(over etching)이 일어나고 있지만, 구리막과 하부 CNZ층은 식각이 끝나지 않은 상태이다. 전체적으로 HF의 농도가 증가할수록 식각 시간을 짧아지고, 식각된 단면은 수직에 가까운 형태로 식각이 되어짐을 알 수 있다. 그러나, HF를 25 mol% 혼

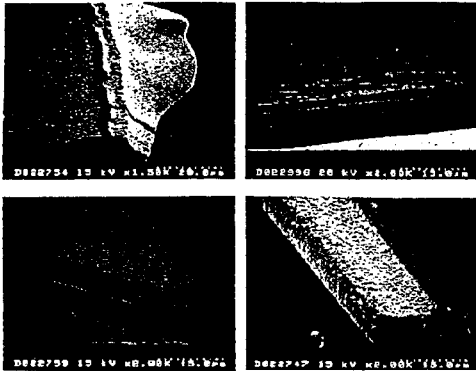


그림 5 HF농도 변화에 따른 CoNbZr/Cu/CoNbZr 다층막의 식각 특성(기본 용액:17.5 mol% 인 염기성 수용액)

- (a) 10 mol% HF 300sec (b) 15 mol% HF 180sec  
(c) 20 mol% HF 150sec (d) 25 mol% HF 120sec

합한 식각 용액에서 식각 완료 시간이 120초 정도로 가장 빨리 식각되었지만, 그림 (d)에서와 같이 상부층 CNZ막에서는 이미 과식각이 일어나 패턴 형성이 어려움이 있을 것으로 생각된다.

따라서 그림 (c)에서와 같이 HF를 20 mol% 혼합한 용액에서는 150초 동안 식각하였을 때 이방성과 같은 거의 수직인 식각 단면구조를 하고 있어 매우 양호한 식각 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이는 Wimmers 등의 연구에서는<sup>5)</sup> HNO<sub>3</sub>와 HF를 혼합한 식각용액에서 CNZ막을 식각하였는데 그 결과 최적의 조건에서도 등방성으로 식각되어 수직에 가까운 식각 특성을 얻지 못하였다. 그러나 본 연구에서는 17.5 mol%의 염기성 수용액에 HF를 20 mol% 혼합한 용액으로 식각하였을 때 이방성 식각특성을 얻을 수 있었다.

또한, 식각된 다층막의 단면 구조와 그림 1과 같이 증착된 다층막의 단면 구조를 비교하면 서로 다를 수 있는데, 이는 식각이 진행됨에 따라 다층막과 식각 용액이 반응하여 Cu 혹은 Co 염화물과 같은 반응물이 형성하여 주상정들 사이를 채우거나 또는 식각 공정 중에 주상정의 구조가 균일하게 식각되어 치밀한 구조로 변화했기 때문이라 생각된다<sup>6, 7)</sup>.

가장 우수한 식각 특성을 나타낸 17.5 mol%의 염기성 수용액에 HF를 20 mol% 혼합한 식각 용액으로 다층막을 time-etching한 결과를 그림 6에 나타내

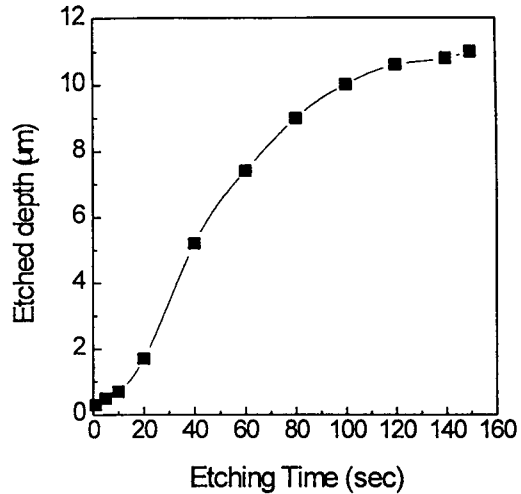


그림 6 17.5 mol%의 염기성 수용액에 HF를 20 mol% 혼합한 식각 용액에서 시간의 변화에 따른 식각특성의 변화

었다. 그림에서 알 수 있듯이 그래프의 기울기는 3단계로 변화하며, 1단계인 식각 시간 10초 동안에는 상부층 CNZ막이 식각된 후, 2단계인 10~120초 동안에는 90nm/sec의 빠른 식각 속도로 Cu막이 식각되며, 이는 HF를 첨가하지 않은 K175용액 보다 식각 속도가 빠름을 알 수 있다. 3단계인 120~150초 동안에는 하부층 CNZ막이 식각되어 식각 속도가 둔화됨을 알 수 있다. 이는 상부층 CNZ막이 하부층 CNZ막 보다 치밀한 구조를 하고 있기 때문이라 생각된다.

#### 4. 결론

CoNbZr/Cu/CoNbZr 다층막을 스퍼터링법으로 제조하여 습식 식각법으로 패턴을 형성하기 위해 새로운 식각 용액을 제조하였으며, 이 용액의 최적의 식각 조건에 대해 연구한 결과 다음과 같이 결론을 얻었다.

- 1) 염기성 수용액은 농도에 관계없이 Cu만을 선택적으로 식각하였으며, 농도 15 mol% 이상에서는 식각 속도  $r_k$  거의 일정하였다.
- 2) 17.5 mol%의 염기성 수용액에 HF를 20 mol% 혼합한 식각 용액은 가장 우수한 식각 특성을 나타냈으며, 이 용액으로 CNZ/Cu/CNZ 다층막을 식각할 경우 동시에 할 수 있으며, 식각된 단면은 이방성 구조를 가졌다.

### References

- 1) 김희중 "마이크로 자기 소자의 기술동향" 한국자기학회지, Vol. 4, No. 1, (1994) 69
- 2) Keshra SANGWAL, "Etching of crystals", North-Holland Physics Publishing (1987)
- 3) D. B. Lee, "Anisotropic etching of silicon", J. Applied physics, Vol. 40, No. 11, (1969)
- 4) K. Yamamoto, K. Shirakawa, "마이크로 자기소자와 디바이스의 개발" T. IEE Japan, Vol. 111-A, No. 4, (1991) 268
- 5) M. Andrasi, "Etching profile control in photo lithographic pattern etching", J. Thin solid films, Vol. 67, (1980)
- 6) O. J. Wimmers, F. J. Touwslager, and J. J. Pongee, "Taper Etching of an Amorphous Soft Magnetic CoNbZr Alloy Using an Interfacial Organosilane Layer" J. Electrochem. Soc., Vol. 136, No. 6, (1989) 1769
- 7) 정태경, 김영호, 나종갑, "박막의 미세조적이 구리 박막의 미세선 형성에 미치는 영향", 대한금속학회지 Vol. 29, No. 11, (1991)