

자성 박막의 습식 식각 특성

Wet Etch Characteristics of Magnetic Thin Films

변요한, 정지원

(Yo Han Byun and Chee Won Chung)

Abstract

The wet etching characteristics of magnetic materials such as NiFe and CoFe were investigated in terms of etch rate and etch profile by using various etching solutions (etchants). Among the various etching solutions, HNO₃, HCl, and H₂SO₄ were selected for the etching of magnetic materials and showed distinct results. In the case of NiFe films, faster etch rate were obtained with HNO₃ solution and HCl and H₂SO₄ solutions gave rise to better etch profile than HNO₃ solution. When NiFe films were etched with HCl solution, white etch residues were found on the surface of etched films. From FEAES analysis of these etch residues, they were proved to be by-product from the reaction of NiFe with Cl element. CoFe thin films showed the similar trend to the case of NiFe films. They were etched fast in HNO₃ solution while HCl solution represented slow etching. The etch profiles of CoFe films showed smooth etch profile but revealed the partial etching around the patterns in HNO₃ solution of relatively high concentration. It was observed that the etched surface was clean and smooth, and that white etch residues were also remained on the etched films.

Key Words : Magnetic material, Wet etching, Etchant, MRAM, TMR

1. 서론

최근에 차세대 메모리소자 개발을 위하여 고속에서 읽기 및 쓰기가 가능하며, DRAM과 같이 고집적화 할 수 있는 새로운 불휘발성 메모리인 MRAM(Magnetic Random Access Memory)에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다[1]. MRAM이란 자기저항효과[2]라는 특성을 가진 소자를 이용하여 집적된 메모리로서 자기저항효과를 가진 소자 중에서 TMR(Tunneling Magneto Resistance: 터널

자기저항) 박막 재료가 실용화에 가장 근접한 재료로 알려져 있다[3]. 그러나, TMR박막을 구성하는 물질 중에서 자성물질은 일반적으로 식각이 어려운 것으로 알려져 있다.

현재 자성물질에 대한 습식식각과 건식식각에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으나 느린 식각속도, 거칠은 식각 profile 그리고 식각잔류물의 형성 등의 많은 문제점이 보고되고 있다. 본 연구에서는 자성물질 중에서 NiFe과 CoFe박막을 선택하고, 식각용액(etchant)으로 HNO₃, HCl, H₂SO₄를 사용하여, 각 식각용액에 대한 자성 박막들의 식각특성이 조사되었다[4-6]. 식각특성은 식각용액의 종류와 각 식각용액의 농도에 대하여 식각속도와 식각 profile 측면에서 관찰되었다.

본 연구를 통하여 개발된 습식식각 공정은 자성

인하대학교 화학공학부

(인천시 남구 용현동 253,

Fax : 032-872-0959,

E-mail : g2011151@inhavision.inha.ac.kr)

2001년 10월 30일 접수, 2001년 11월 14일 1차 심사 완료,

2001년 12월 5일 2차 심사 완료

물질의 습식식각 뿐만 아니라, MRAM의 TMR stack 제조 시, TMR stack의 긴식식각 후 생기는 식각잔류물(Etch residue)을 제거하는 cleaning 방법으로도 활용되어 질 수 있다.

2. 실험

본 실험에 사용되어진 시료는 SiO₂가 입혀진 Si 기판 위에 NiFe과 CoFe박막을 dc magnetron sputtering 방법을 이용하여 각각 두께 2000Å으로 증착하여 준비되었다. 증착된 자성박막들은 감광제(photoresist)를 마스크로 사용하였으며 감광제는 1.2μm의 두께로 도포되어 lithography공정을 이용하여 패터닝되었다. 식각용액은 반도체 grade의 HNO₃, HCl 그리고 H₂SO₄를 사용하고 Deionize(DI) water를 이용하여 선택된 농도로 제조되었다.

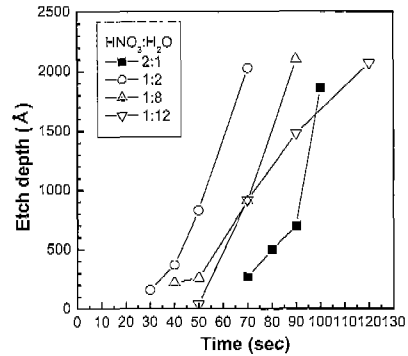
실험결과와 분석으로, 식각속도는 아세톤으로 감광막을 제거한 후 Dektak surface profilometer를 사용하여 측정되었으며, 식각된 표면 및 측면을 포함한 식각 profile은 Field emission scanning electron microscopy(FESEM)를 사용하여 관찰되었다. 식각된 표면위의 식각잔류물들은 Field emission auger electron spectroscopy(FEAES)를 사용하여 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

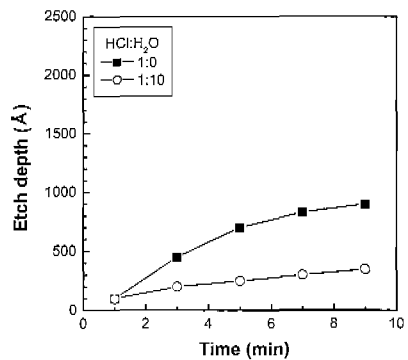
감광막으로 패터닝하여 준비된 NiFe, CoFe박막 시료들은 얇은 산화막이 시료의 표면에 형성되어 있어서 식각의 초기에는 산화막이 제거 될 때까지 식각이 천천히 진행되었다. 그러나 산화막이 제거된 후부터 식각이 선형적으로 진행되었다. 이러한 산화막의 존재는 FEAES를 이용하여 확인되었다. 본 실험은 감광제로 패터닝된 자성박막들을 가지고 여러 가지 식각용액에 대하여, 식각용액의 농도를 변화시켜가며 습식식각의 특성을 조사하였다.

3.1 NiFe박막의 식각 특성

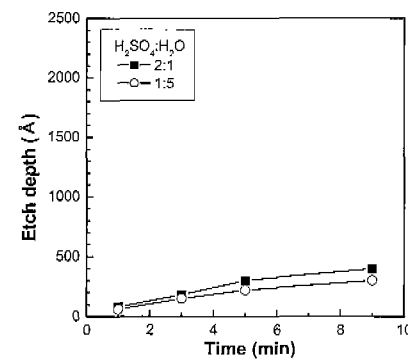
그림 1은 식각용액의 농도를 변화시켜서 식각시간에 대한 자성박막들의 식각 깊이를 나타내었다. 그림 1(a)는 여러 가지 HNO₃용액의 농도에서 식각시간의 변화에 따라 식각초기에서는 식각이 선형적으로 진행되고 있지 않으나 일정한 시간이 지난 후에는 선형적으로 진행됨을 관찰할 수 있다. 이는 자성박막의 표면에 증착된 얇은 산화막의 존재로 이해될 수 있다. 각각의 농도에서 식각속도의



(a)



(b)



(c)

그림 1. 여러 가지 식각용액을 사용한 식각시간에 따른 NiFe박막의 식각 깊이.

Fig. 1. Etch depth of NiFe as a function of etch time in etch solutions at 25°C.

(a) HNO₃ solutions, (b) HCl solutions
(c) H₂SO₄ solutions.

평균을 구해보면, HNO₃:H₂O의 비가 2:1인 경우에 550Å/min, 1:2인 경우 900Å/min, 그리고 1:8과 1:12일 경우에는 710Å/min이 얻어졌다. 그림 1(b)와 1(c)는 식각용액으로 각각 HCl과 H₂SO₄용액을 사용하였을 경우에 자성박막들에 대한 식각속도를 보여준다. 식각속도는 평균 50~100Å/min이 얻어졌으며 HNO₃용액을 사용하였을 때와 비교하여 훨씬 느렸다. 여러 가지 용액을 이용하여 식각된 NiFe박막의 식각 profile이 그림 2에 보여진다.

그림 2(a1), 2(a2), 2(a3)는 HNO₃:H₂O의 비가 1:8인 용액으로 NiFe박막을 식각한 경우의 식각시간에 따른 식각 패턴의 FESEM사진을 보여주고 있다. NiFe박막이 HNO₃용액으로 식각 될 때 식각이 균일하게 이루어지지 않고, 특히 식각된 표면이 거칠게 진행되는 현상을 관찰할 수 있다. 또한, 일반적인 습식식각의 특징으로 알려진 등방성 식각은 관찰되지 않았다. 그림 2(b1)과 2(b2)는 순수한 HCl용액으로 식각된 NiFe박막의 식각 profile에 대한 FESEM 사진이다. 그림 2(b1)과 2(b2)로부터 HCl용액의 경우가 HNO₃용액으로 식각한 것보다

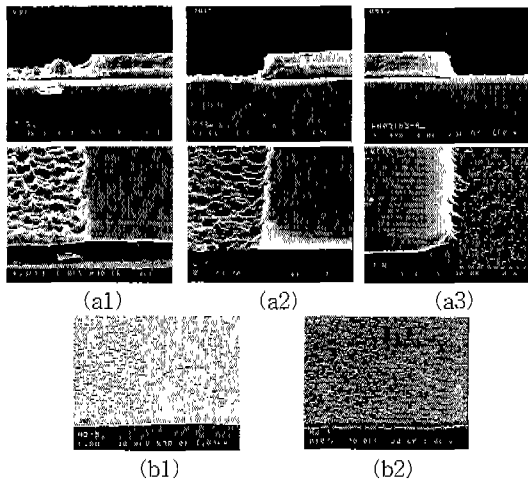


그림 2. 25°C 식각용액으로 식각한 NiFe박막의 FESEM 사진.

Fig. 2. FESEM micrographs of NiFe films etched by using etch solutions at 25°C.

(a1) HNO₃:H₂O=1:8, Etch time : 1min 30sec, (a2) HNO₃:H₂O=1:8, Etch time : 2min 30sec, (a3) HNO₃:H₂O=1:8, Etch time : 3min, (b1) pure HCl, Etch time : 2min, (b2) pure HCl, Etch time : 3min.

식각표면이 훨씬 평탄함을 알 수 있다. 그리고 식각된 표면을 자세히 관찰하면 흰 반점들이 생성되어 있는 것이 관찰된다. NiFe박막을 HCl용액으로 식각하였을 때 식각표면에 생성된 흰 반점을 조사하기 위하여, 식각된 표면을 FEAES로 분석하여 식각전의 NiFe박막에 대하여 비교하였다(그림 3). 그림 3으로부터 알 수 있듯이 식각된 표면에서 Cl이 검출되고 있다. 즉, HCl에서 Cl이 NiFe과 반응하여 식각된 후에 반응 생성물이 잔류물로서 남아 있음을 알 수 있다. 그리고 식각된 표면과 식각전의 표면에서 C와 O의 양은 반대로 검출되고 있다. 즉, 식각된 표면에서는 C가 상대적으로 많이 검출되고 있으며 식각전의 표면에서는 O가 상대적으로 많이 검출되고 있다. 식각 후 O의 양이 줄어드는

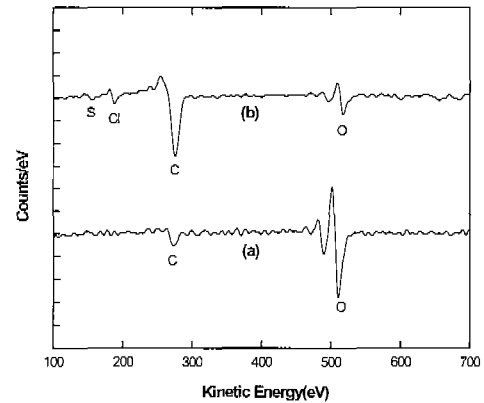


그림 3. HCl로 식각된 NiFe박막표면의 FEAES분석.

Fig. 3. FEAES analysis of NiFe films etched by HCl solutions at 25°C.

(a) 식각전 NiFe표면, (b) 식각된 NiFe표면

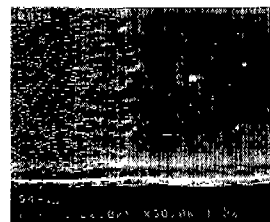


그림 4. H₂SO₄용액으로 식각된 NiFe박막의 FESEM사진(H₂SO₄:H₂O=1:5, 식각시간:9분).

Fig. 4. FESEM micrographs of NiFe films etched by using H₂SO₄:H₂O=1:5 solutions at 25°C (Etch time:9min).

것은 식각전의 NiFe박막위에 얇게 형성되었던 Oxide화합물이 식각 후 제거되는 것으로 생각되며, C의 양이 늘어나는 것은 mask로 사용하는 유기물 감광제의 제거과정에서 생긴 잔류물일 것으로 추측된다.

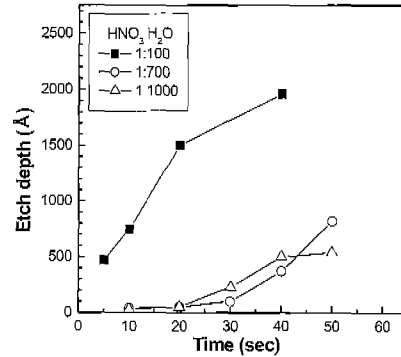
그림 4는 H₂SO₄:H₂O의 비가 1:5인 H₂SO₄용액으로 식각된 NiFe박막의 FESEM사진이다.

식각은 HCl용액으로 식각한 경우와 유사하게 평탄하게 진행되었으며, 반면에 HCl용액으로 식각된 박막의 표면에서 관찰된 흰색의 식각잔류물은 발견되지 않았다.

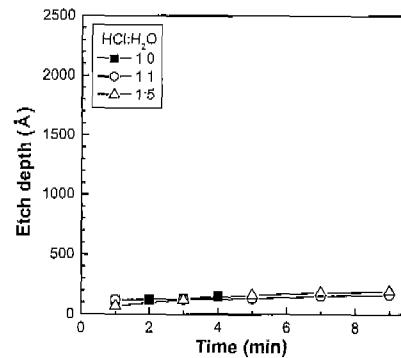
3.2 CoFe박막의 식각특성

그림 5는 여러 가지 식각용액에 대하여 각각의 식각용액의 비를 변화시켜가며 CoFe박막을 식각했을 때 시간에 따른 식각깊이를 나타내고 있다. 그림 5(a)로부터 CoFe박막은 HNO₃용액에 빠르게 식각됨을 알 수 있다. HNO₃:H₂O의 비가 1:500이하인 경우에는 박막표면 내에서 부분적인 식각이 진행되었고, HNO₃:H₂O의 비가 1:1000인 경우에도 1분 이상 식각을 하면 패턴주위로 부분적으로 식각되는 현상이 관찰되었다. 식각 패턴주위로 부분적인 식각이 일어나는 원인은 현재 조사중에 있으며, 현재로서는 박막에 형성되어 있는 작은 공극에 식각용액이 먼저 흡수되어 반응함으로써 식각을 하기 때문인 것으로 생각된다. 식각속도는 HNO₃:H₂O의 비가 1:700인 경우 평균 400Å/min이었다. 그림 5(b)는 NiFe박막의 경우와 동일하게, CoFe박막도 HCl용액에 식각이 잘 되지 않음을 보여주고 있다. 이 경우 평균 식각속도는 50Å/min이었다. 그림 5(c)는 식각용액으로 H₂SO₄를 사용하여 식각한 결과를 나타낸 그래프이다. 이 경우 식각속도는 100~200Å/min이 얻어졌다.

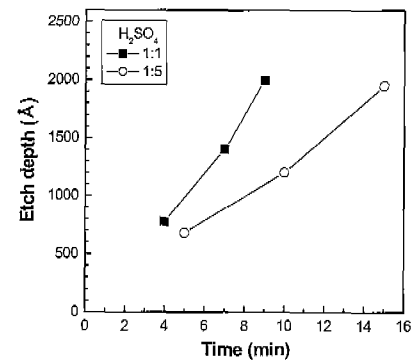
그림 6은 CoFe박막을 HNO₃과 HCl용액으로 식각한 경우의 FESEM 사진이다. 그림 6(a)는 HNO₃:H₂O의 비가 1:700인 용액으로 식각한 CoFe박막의 식각 profile이다. 이 경우에는 NiFe박막을 HNO₃용액으로 식각한 것과 상이하게 식각이 평탄하게 진행되고 있음을 관찰할 수 있다. 그림 6(b)는 HCl:H₂O의 비가 1:1인 용액을 사용하여 식각한 자성박막의 profile이다. 이 경우에는 NiFe박막을 HCl용액으로 식각한 것과 유사하게 식각된 표면에 흰 반점 즉, 식각잔류물이 생성된 것이 관찰되었다.



(a)



(b)



(c)

그림 5. 25°C 식각용액을 사용한 CoFe박막의 식각시간에 따른 식각 깊이.

Fig. 5. Etch depth of CoFe as a function of etch time in etch solutions at 25°C. (a) HNO₃ solutions, (b) HCl solutions, (c) H₂SO₄ solutions.

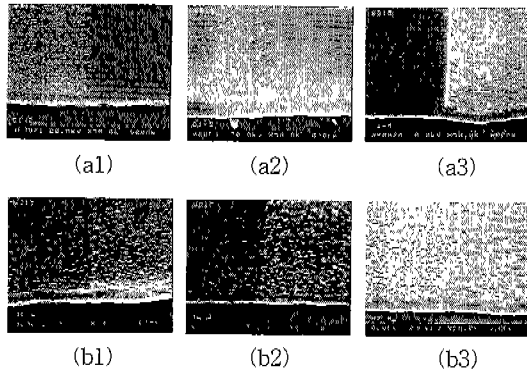


그림 6. 25°C 식각용액으로 식각한 CoFe박막의 FESEM사진.

Fig. 6. FESEM micrographs of CoFe films etched by using etch solutions at 25°C. (a1) $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:700$, Etch time : 20sec (a2) $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:700$, Etch time : 40sec, (a3) $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1:700$, Etch time : 50sec, (b1) $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1$, Etch time : 1min, (b2) $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1$, Etch time : 5min, (b3) $\text{HCl}:\text{H}_2\text{O}=1:1$, Etch time : 7min.

4. 결론

HNO_3 , HCl 그리고 H_2SO_4 을 사용하여 NiFe과 CoFe박막들을 습식식각하는데 있어서 박막의 종류와 식각용액에 따라 식각속도와 식각 profile면에서 여러 가지 다른 특성을 보여주고 있다. NiFe박막의 식각시 HNO_3 용액을 사용하면 식각속도는 낮지만 식각은 평탄하게 이루어지질 않는다. 반면에 HCl 용액을 사용하면 식각속도는 낮지만 식각은 평탄하게 이루어지고 있다. 그리고 식각된 부분에 흰색의 잔류물들이 관찰되었는데, 이러한 물질들은 FEAES분석을 통하여 HCl 에서 Cl 이 NiFe과 반응하고 남은 식각잔류물임이 확인되었다. H_2SO_4 용액을 사용한 경우는 HCl 용액을 사용한 경우와 식각속도와 식각 profile면에서 유사한 경향을 보이고 있으나, HCl 용액에서 관찰된 흰색의 잔류물들은 보이지 않았다.

CoFe박막을 식각하는 경우에는 HNO_3 용액을 사용하였을 때 일반적으로 식각속도가 너무 빠르고 식각용액의 농도가 높거나 식각시간이 길어질 때는 부분적인 식각이 일어나는 경향을 보였다. HCl

용액은 식각속도는 매우 느리며 식각된 표면에 흰색의 식각잔류물이 생성됨이 관찰되었다. H_2SO_4 용액은 식각속도가 HCl 용액보다 약간 더 빠르게 나타났다.

위에 언급한 바와 같이, 대표적인 두 가지의 자성물질인 NiFe과 CoFe박막들의 습식식각에 있어서 한가지 식각용액의 사용보다 식각속도와 식각 profile측면에서 최적의 결과를 주는 혼합 식각용액의 사용이 제안된다.

감사의 글

이 논문은 2000학년도 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었음.(INHA-21347).

참고 문헌

- [1] K. B. Jung, H. Cho, Y. B. Hahn, E. S. Lambers, S. Onishi, D. Johnson, A. T. Hurst, Jr., J. R. Childress, Y. D. Park, and S. J. Pearton, "Relative merits of Cl_2 and Co/NH_3 plasma chemistries for dry etching of magnetic random access memory device elements", J. Appl. Phys., Vol. 85, No. 8, p. 4788, 1999.
- [2] 이창호, 김익준, "Fe/CeO₂/Fe₇₅Co₂₅ 터널접합의 자기저항효과", 전기전자재료학회논문지, 14권, 8호, p. 688, 2001.
- [3] 서수정, 김영근, 이성래, "거대자기저항 소자와 터널자기저항 소자의 원리와 응용", 전기전자재료학회논문지, 14권, 5호, p. 3, 2001.
- [4] X. A. cao, J. A. Caballero, K. B. Jung, J. W. Lee, S. Onishi, J. A. Childress, and S. J. Pearton, "Wet chemical etching of NiFe, NiFeCo and NiMnSb for magnetic device fabrication", Solid-State Electronics, Vol. 42, No. 9, p. 1705, 1998.
- [5] A. O. Adeyeye, J. A. C. Bland, C. Daboo, D. G. Hasko, and H. Ahmed, "Optimized process for the fabrication of mesoscopic magnetic structures", J. Appl. Phys., Vol. 82, No. 1, p. 469, 1997.
- [6] 김현식, 이영생, 송재성, 오영우, 윤재홍, "Co-NbZr/Cu/CoNbZr 다층막의 습식 식각 거동", 전기전자재료학회논문지, 10권, 7호, p. 645, 1997.