

CoNbZr/Cu/CoNbZr 다층막의 습식 식각 거동

10-7-1

A Behavior of the Wet Etching of CoNbZr/Cu/CoNbZr Multi-Layer Films

김현식*, 이영생**, 송재성***, 오영우*, 윤재홍**

(Hyun-Sik Kim, Young-Seang Lee, Jae-Sung Song, Young-Woo Oh, Jae-Hong Yun)

Abstract

We manufactured CoNbZr/Cu/CoNbZr multi-layer films by rf magnetron sputtering methods and formed the patterns on the deposited multi-layer films. In this study, we fabricated a new etchant for forming the patterns by the wet etching with etchant and we searched for the best etching conditions and the etchant compositions. Cu was etched selectively independent on the concentration of iron chloride solution, but amorphous CoNbZr thin film did not. The etchant was achieved by iron chloride solution(17.5 mol%) mixed with HF (20 mol%) during 150 sec, which etched CoNbZr/Cu/CoNbZr multi-layer films at the same time. Also, the etchant etched CoNbZr/Cu/CoNbZr multi-layer films by the three-step. It was shown that the cross-section had the isotropic structure and excellent etching characteristics with the above etchant.

Key words (중요용어) : CoNbZr/Cu/CoNbZr Multi-Layer Film (CoNbZr/Cu/CoNbZr 다층막), Wet Etching Methods (습식 식각법), Iron Chloride Solution (염화철수용액), Isotropic Structure (이방성 구조)

1. 서 론

최근 고도 정보사회의 발전에 따라 이동통신기와 캠코더 등의 고기능 전자기기의 보급이 확산되면서 이를 구성하는 각종 수동 소자들의 소형화, 박형화 및 경량화가 급격히 추진되고 있다. 또한, 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 위해 수반되는 기술 확보가 매우 어렵다는 것을 입증하는 것이기도 하다¹⁾.

한편, 마이크로 자기소자(Micro Magnetic Device)의 제조공정은 소자 설계기술, 박막 제조기술, 패턴 가공기술 등으로 이루어지는데, 이중 패턴 가공 기술은 다른 공정 기술에 비해 상당히 뒤떨어져 있다. 이는 마이크로 자기소자는 자성막/도체막/자성막으로 구성된 다층막으로 되어 있는데 자성막에 대한 식각 기술이 상당히 뒤떨어져 있기 때문이다.

일반적으로 식각에 이용되는 방법은 크게 건식 식각법과 습식 식각법이 있다.²⁾ 건식 식각법에는 plasma etching, ion beam etching, reactive ion etching, ion milling 등이 있으며 이방성 식각과 1 μ m 이하의 정밀 패턴을 형성할 수 있다는 장점을 가지고 있는 반면, 공정 시간이 길고, 많은 비용이 요구되는 단점도 가지고 있어 습식 식각법에 비해 경제성이 없다. 한편 습식 식각법은 화학 용액을 이용하는 방법으로써 공정 시간이 짧고 경제적이며 생산성이 있고 사용 장치가 간단하다는 장점이 있지만, 식각이 등방성으로 이루어지기 때문에 1 μ m 이하의 미세 패턴을 형성시키기는 어렵다³⁾.

* : 경남대학교 공대 무기재료공학과
** : 창원대학교 공대 재료공학과
*** : 한국전기연구소 비정질재료연구팀
접수일자 : 1997년 5월 16일
심사완료 : 1997년 7월 25일

현재 마이크로 자기소자의 패턴의 크기는 10 μ m 이상이므로 적당한 식각 용액을 이용한다면 습식 식각법으로도 충분히 패턴을 형성시킬 수 있지만, 지금까지 자성막/도체막/자성막의 구조된 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 없다⁴⁾.

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

2. 시편 제조 및 식각 실험

2.1 박막 제조

본 연구에는 마이크로 자기소자의 기본 형태인 자성막/도체막/자성막으로 구조된 다층막을 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 (100) Si wafer 기판 위에 증착하였다. 이때 타겟으로 Cu(99.99%)와 Co₈₉Nb_{2.5}Zr_{8.5} (이하 CoNbZr 합금이라 칭함)를 사용하였다. 자성막인 CoNbZr 비정질 합금막은 100W, 10mtorr의 증착 조건에서 0.7 μ m 두께로, 도체막인 Cu막은 200W, 20mtorr에서 10 μ m 두께로 증착하였으며, 표 1에 본 실험에서 제조한 CoNbZr/Cu/CoNbZr 다층막의 증착 조건을 나타내었다.

표 1. CoNbZr/Cu/CoNbZr 다층막의 증착 조건
Table 1. The conditions of sputtering to fabricate the CoNbZr/Cu/CoNbZr multi-layer films

Condition Films	Vacuum (torr)	Power (W)	Pressure (mtorr)	Thickness (μ m)
Cu	$< 3 \times 10^{-4}$	200	20	10
CoNbZr	$< 3 \times 10^{-4}$	100	10	0.7

2.2 패턴 형성

스퍼터링법으로 증착된 CoNbZr/Cu/CoNbZr 다층막 위에 감광제(Photoresist)를 도포하기 전에 박막과 감광막의 접착력을 향상시키기 위해 먼저 HMDS(Hexamethyldisilane)를 도포한 후 스피ن 코팅기를 이용하여 감광막을 1.2 μ m 두께로 균일하게 도포시켰다. 또한 PR을 건조시키고, 접착도를 향상시키기 위해 건조기에서 95 $^{\circ}$ C에서 30분간 soft baking을 행한 후 노광하였다. 노광은 spiral형의 패턴이 형성된 Cr 마

스크와 정렬기(Canon 社, PLA-600F proximity mask aligner)를 이용하여 UV광을 12mW 노출에너지로 9초 동안 행하였고, 감광된 감광막은 현상액과 순수를 6 : 1로 혼합한 용액에서 70초 동안 현상한 후, 잔여 용제를 제거하고 다층막과 감광막의 접착도를 향상시키기 위해 110 $^{\circ}$ C에서 30분간 hard baking을 행하였다.

식각 공정은 염화철 수용액과 불산을 적당한 비로 혼합하여 CoNbZr/Cu/CoNbZr 다층막을 일괄 공정으로 습식 식각한 후 60 $^{\circ}$ C에서 감광막 제거(PR stripper) 용액에서 감광막을 제거하여 패턴 형성을 완료하였다.

2.3 특성 평가

증착된 막의 두께와 식각 후의 두께 변화는 표면 단차 측정기(Tenco 社, Alpha-step 500 Surface profiler)를 이용하여 측정하였고, 식각된 다층막의 단면과 식각 양상은 주사전자현미경(SEM, HITACHI 社, S-2700)으로 관찰하였으며, 증착된 CoNbZr 합금막과 Cu막의 결정 구조는 X-선 회절 분석기(XRD, Philips 社, PW 1830)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 스퍼터링법을 이용하여 표 1에 나타난 증착 조건에서 증착된 CoNbZr/Cu/CoNbZr 다층막의 단면 구조를 나타낸 것으로, 증착된 다층막 중 하부 CoNbZr막은 매우 치밀한 단면 구조로 이루어져 있

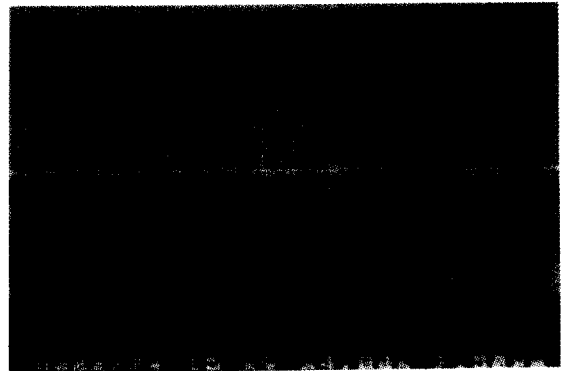


그림 1. 스퍼터링법으로 증착된 CoNbZr/Cu/CoNbZr 다층막의 단면 구조

Fig. 1. The cross-section structure of deposited CoNbZr/Cu/CoNbZr multi-layer films by sputtering method

으며, 중간층인 Cu막은 전형적인 주상 조직(columnar structure)으로 수직 방향으로 길게 성장된 조직을 나타내고 있다. 또한, 상부층 CoNbZr막은 Cu막 위에 증착되었기 때문에 주상조직의 사이를 채우면서 Cu막과 비슷한 양상으로 증착되어 있어서 사진상으로는 Cu막과 상부층 CoNbZr막을 식별하기는 어렵지만, 식각 양상의 변화를 관찰하면 상부층 CoNbZr막을 확연하게 구분할 수 있다.

또한, 실리콘 기판위에 각각의 증착된 단층 CoNbZr 합금막과 단층 Cu막의 X-선 회절 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. 증착된 CoNbZr 합금막은 전체적으로 비정질상태임을 알 수 있고, Cu막은 (111)면이 주 피크인 전형적인 구리임을 확인할 수 있었다.

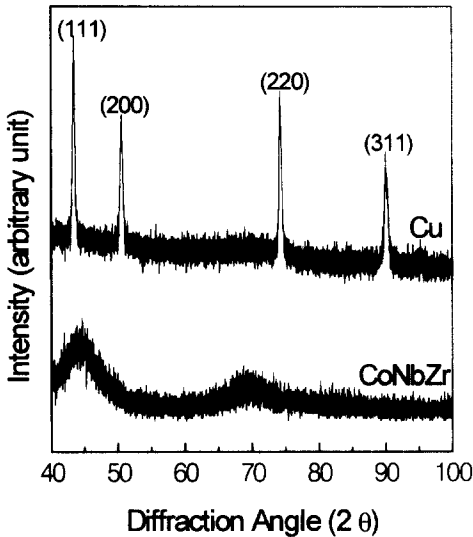


그림 2. 증착된 Cu막과 CoNbZr막의 X-선 회절 패턴

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of deposited Cu and CoNbZr films

본 실험에서는 중간층 Cu막의 두께가 전체 두께의 90% 이상 차지하므로 먼저 Cu를 식각시킬 수 있는 식각 용액 중에서 인체에 유해한 산성 수용액 보다는 염화철 수용액과 같은 염기성 수용액을 기본 용액으로 선택하여 물(mole) 농도 변화에 따른 Cu막의 식각 특성을 그림 3에 나타내었다. 농도가 진할수록 식각 속도가 증가하지만, 염화철 수용액의 농도가 15 mol% 이상 되면 식각 속도가 완만해짐을 알 수 있다. 이는 EDX 분석 결과 적정 농도의 염화철 수용액과 Cu가 반응하여 식각된 표면에 Cu 염화

Cu막 표면에 얇게 분포되어 식각 속도를 저하시키므로 일정 농도 이상에서는 식각 속도가 거의 변하지 않는다고 생각 된다⁵⁾. 따라서 본 실험에서는 식각 공정의 여유도를 고려하여 농도가 17.5 mol%인 염화철 수용액(이하 K175 용액이라 칭함)을 기본 식각 용액으로 설정하였다.

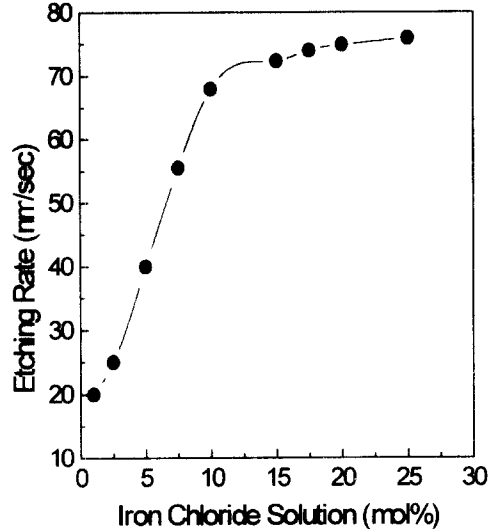


그림 3. 염화철 수용액의 농도(mol%) 변화에 따른 Cu막의 식각속도 변화

Fig. 3. Change of etching rate for Cu thin film with concentration of iron chloride solution (mol%).

그림 4에 CoNbZr/Cu/CoNbZr 다층막을 기본 용액으로 설정한 K175 용액에서 300초 동안 습식 식각한 다층막의 단면 구조를 나타내었다. 중간층 Cu막은 건식법으로 식각한 형태와 유사하게 거의 수직에 가까운 이방성 형태로 식각되었지만, 상부층과 하부층의 CoNbZr막은 거의 식각되지 않았다. 이는 본 연구에서 설정한 기본 용액인 K175는 Cu막만을 선택적으로 이방성 식각하는 특성을 가진 반면, CoNbZr 비정질 합금막은 거의 식각하지 않는 특성을 가지고 있음을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 K175 용액은 Cu막을 이방성으로 식각할 수 있지만, CoNbZr막을 식각하지 못하므로 원하는 패턴을 형성할 수 없다. 따라서 본 연구에서는 K175 용액에 불산(HF) 농도를 변화시켜 혼합한 식각 용액에서 식각한 다층막의 단면구조를 그림 5에 나타내었다. (a)는 다층막을 K175 용액에 HF를 10 mol% 혼합한 용액에서 300초 동안 식각하

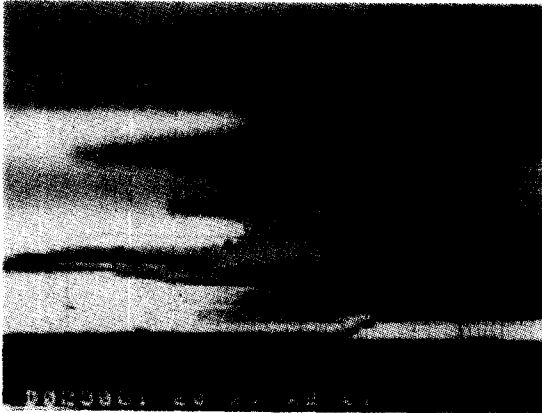


그림 4. 농도 17.5 mol%인 염화철 수용액으로 식각한 CoNbZr/Cu/CoNbZr 다층막의 단면 구조

Fig. 4. The cross-section structure of CoNbZr/Cu/CoNbZr multi-layer etched by iron chloride solution (17.5 mol%)

였을 때의 식각 특성을 나타낸 것으로, 상부 CoNbZr층은 과식각(over etching)이 일어나고 있지만, 구리막과 하부 CoNbZr층은 식각이 끝나지 않은 상태이다. 전체적으로 HF의 농도가 증가할수록 식각 시간은 짧아지고, 식각된 단면은 수직에 가까운 형태로 식각이 되어짐을 알 수 있다. 그러나, HF를 25 mol% 혼합한 식각 용액에서 식각 완료 시간이 120초 정도로 가장 빨리 식각되었지만, 그림 (d)에서와 같이 상부 CoNbZr층에서는 이미 과식각이 일어나 패턴 형성에 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 연구 결과⁶⁾와 비교해 보면, 이들은 HNO₃와 HF를 혼합한 식각용액에서 CoNbZr막을 식각한 결과 최적의 조건에서도 등방성으로 식각되어 수직에 가까운 식각 특성을 얻지 못하였지만, 본 연구에서는 17.5 mol%의 염화철 수용액에 HF를 20 mol% 혼합한 용액으로 식각하였을 때 이방성 식각 특성을 얻을 수 있었으며, 이는 마이크로 자기소자의 패턴을 보다 정밀하게 형성시킬 수 있다고 생각된다.

또한, 식각된 다층막의 단면 구조와 그림 1과 같이 증착된 다층막의 단면 구조를 비교하면 서로 다름을 알 수 있는데, 이는 식각이 진행됨에 따라 다층막과 식각 용액이 반응하여 Cu 혹은 Co 염화물과

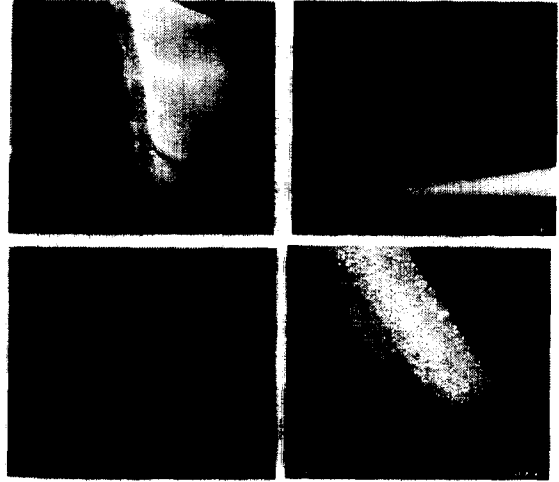


그림 5. HF농도 변화에 따른 CoNbZr/Cu/CoNbZr 다층막의 식각 특성

(기본 용액 : 17.5 mol%인 염화철 수용액)
(a) 10 mol% HF, 300초 (b) 15 mol% HF, 180초 (c) 20 mol% HF, 150초 (d) 25 mol% HF, 120초

Fig. 5. Etching characteristics of CoNbZr/Cu/CoNbZr multi-layer due to change of HF concentration. (standard solution : iron chloride solution of 17.5 mol%)

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

같은 반응물이 형성하여 주상정들 사이를 채우거나 또는 식각 공정 중에 주상정의 구조가 균일하게 식각되어 치밀한 구조로 변화했기 때문이라 생각된다^{6, 7)}.

따라서 가장 우수한 식각 특성을 나타낸 17.5 mol%의 염화철 수용액에 HF를 20 mol% 혼합한 식각 용액으로 식각 의존성 식각(time-etching)한 결과를 그림 6에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 그 래프의 기울기는 3단계로 변화하며, 1단계인 식각 시간 10초 동안에는 상부층 CoNbZr막이 식각된 후, 2단계인 10~120초 동안에는 90 V_{mm}/sec의 빠른 식각 속도로 Cu막이 식각되며, 이는 HF를 첨가하지 않은 K175 용액 보다 식각 속도가 빠름을 알 수 있다. 3단계인 120~150초 동안에는 하부층 CoNbZr막이 식각되어 식각 속도가 둔화됨을 알 수 있다. 이는 하부층 CoNbZr 비정질 합금막이 상부층 CoNbZr 비정질 합금막 보다 치밀한 구조를 하고 있기 때문이라 생각된다.

본 연구에서 제조한 17.5 mol%의 염화철 수용액에 HF를 20 mol% 혼합한 식각 용액으로 식각하여 제조한 스파이럴 코일형 박막 자심 인덕터의 사양과 외형을 표 2와 그림 7에 나타내었다. 제조된 패턴의 크기는 선폭이 200 μm 이고, 선간격은 70 μm 이며, 그림에서 알 수 있듯이 습식 식각법으로 식각된 패턴이 양호하게 형성되어 있음을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서 제조한 식각 용액으로 마이크로 자기소의 패턴을 형성할 수 있다. 또한, 앞으로 수 μm 패턴 크기에 대한 습식 식각 특성을 계속 연구할 예정이다.

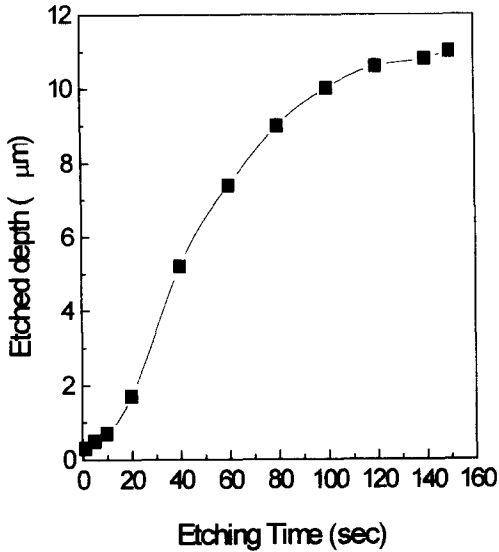


그림 6. 17.5 mol%의 염화철 수용액에 HF를 20 mol% 혼합한 식각 용액에서 시간의 변화에 따른 식각특성의 변화

Fig. 6. Change of etching characteristics with time in the iron chloride solution (17.5 mol%) mixed with HF(20mol%).

표 2. 마이크로 자기소자의 패턴 사양

Table 2. Specifications of patterns of micro magnetic devices.

Size (mm ²)	Core	Type	W _c (μm)	d _c (μm)	t _{Cu} (μm)	t _{CNZ} (μm)	Turns
10×10	Co ₈₈ Nb _{2.5} Zr _{8.5}	spiral	200	70	10	0.7	10

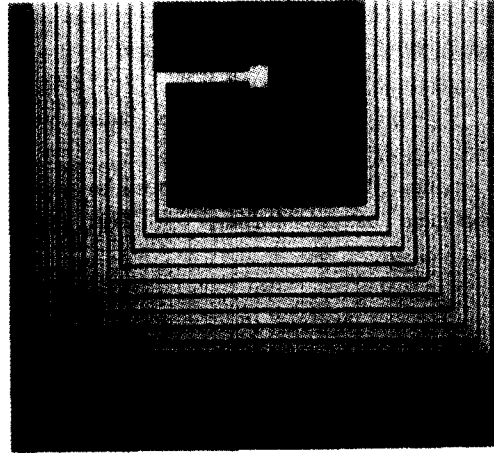


그림 7. 스파이럴 코일형 박막 자심 인덕터의 외형
Fig. 7. Shape of thin film magnetic core inductor of spiral coil type.

4. 결 론

마이크로 자기소자의 일반적인 구조인 CoNbZr/Cu/CoNbZr 다층막을 RF 마그네트론 스퍼터링법으로 제조하여 습식 식각법으로 패턴을 형성하기 위해 새로운 식각 용액을 제조하였으며, 이 용액의 최적의 식각 조건에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 염화철 수용액은 농도에 관계없이 Cu막만을 선택적으로 식각하였으며, 농도 15 mol% 이상에서는 식각 속도의 변화가 거의 일정하였다.
- (2) 17.5 mol%의 염화철 수용액에 HF를 20 mol% 혼합한 식각 용액에서 150초 동안 식각한 결과 CoNbZr/Cu/CoNbZr 다층막을 동시에 식각하고, 식각된 단면은 이방성 구조를 가지며, 가장 우수한 식각 특성을 나타내었다.
- (3) 17.5 mol%의 염화철 수용액에 HF를 20 mol% 혼합한 식각 용액으로 스파이럴 코일형 박막 자심 인덕터를 식각한 결과 양호한 패턴을 형성할 수 있었다.

참 고 문 헌

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, "マイクロ 磁氣素子と デバイスの 開発" 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. Ponjee, "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 미세조직이 구리박막의 미세선 형성에 미치는 영향", 대한금속학회지, Vol. 29, No. 11, (1991)

시사

김현식



1967년 3월 20일생. 1993년 경남대학교 공과대학 무기재료공학과 졸업. 1995년 동대학원 무기재료공학과 졸업 (석사). 1997년 동대학원 무기재료공학과 박사과정 수료. 1993년~현재 한국전기연구소 비정질재료연구팀 위촉 연구원.

오영우



1951년 5월 30일생. 1978년 부산대학교 공과대학 무기재료공학과 졸업. 1988년 동대학원 무기재료공학과 졸업 (석사, 박사). 1990년 Carnegie-Mellon Univ. Post-Doc. 1985년~현재 경남대학교 공과대학 무기재료공학과 교수.

이영생



1972년 2월 5일생. 1997년 창원대학교 공과대학 재료공학과 졸업. 1997년~현재 동대학원 재료공학과 석사과정.

윤재홍



1959년 6월 10일생. 1980년 인하대학교 공과대학 금속공학과 졸업. 1982년 동대학원 금속공학과 졸업 (석사). 1983년~1986년 육군 제3군사관학교 기계공학과 전임강사. 1991년 일본 동북대학교 금속공학과 졸업 (박사). 1991년~1992년 일본 동북대학교 Post-Doc. 1992년~현재 창원대학교 교수.

송계성



1956년 8월 31일생. 1980년 서울대학교 공과대학 금속공학과 졸업. 1991년 한국과학기술원 재료공학과 졸업 (박사). 1982년~현재 한국전기연구소 비정질재료연구팀 책임 연구원.