



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월27일
(11) 등록번호 10-1312028
(24) 등록일자 2013년09월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01L 21/3065 (2006.01) G11C 11/15 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0056895

(22) 출원일자 2012년05월29일

심사청구일자 2012년05월29일

(56) 선행기술조사문헌

KR101138916 B1

KR101066158 B1

JP2012074710 A

(73) 특허권자

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

정지원

서울특별시 마포구 공덕동 삼성래미안3차아파트 303-1202

이태영

전라남도 여수시 소호동 한국 바스프사택 1동 304호

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 6 항

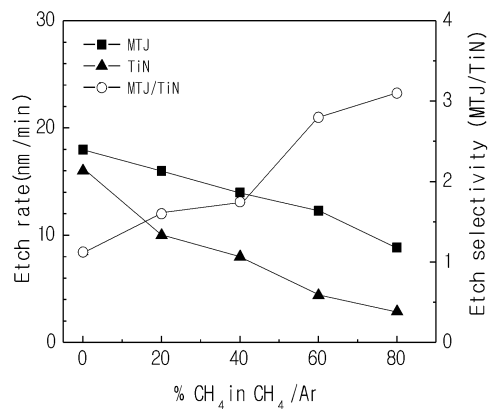
심사관 : 박귀만

(54) 발명의 명칭 자기터널접합 적층 박막에 대한 건식 식각 방법

(57) 요약

자기터널접합(Magnetic Tunnel Junction; MTJ) 적층 박막에 대한 건식 식각 방법을 개시한다. 상기 자기터널접합 적층 박막에 대한 건식 식각 방법은 실리콘, 실리콘산화, 자기터널접합(Magnetic Tunnel Junction; MTJ) 적층 박막 및 하드 마스크를 순차적으로 적층하는 제1 단계; 상기 하드 마스크 상부를 포토레지스트를 이용하여 패터닝하는 제2 단계; 상기 패터닝에 따라 상기 하드 마스크를 식각한 후, 포토레지스트를 포토레지스트 스트리퍼(photoresist stripper)를 이용하여 제거하는 제3단계; 및 상기 식각된 하드 마스크를 따라 상기 자기터널접합 적층 박막을 식각하는 제4 단계;를 포함하며, 상기 제4단계는, 알칸계 가스를 30 내지 70 부피%, 산소 가스를 5 내지 15 부피% 및 잔여 가스를 불활성 가스로 채워서 이루어지는 혼합가스를 플라즈마화시킨후, 상기 자기터널접합 적층 박막을 이온 및 라디칼에 의해 식각하는 단계인 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도5



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 45286-1

부처명 한국연구재단

연구사업명 기본연구지원사업

연구과제명 차세대 비휘발성 자기메모리 개발을 위한 나노미터크기의 자성박막 및 자기터널접합의 고밀도 플라즈마 식각공정 개발

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2012.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

실리콘, 실리콘산화, 자기터널접합(Magnetic Tunnel Junction; MTJ) 적층 박막 및 하드 마스크를 순차적으로 적층하는 제1 단계;

상기 하드 마스크 상부를 포토레지스트를 이용하여 패터닝하는 제2 단계;

상기 패터닝에 따라 상기 하드 마스크를 식각한 후, 포토레지스트를 포토레지스트 스트리퍼(photoresist stripper)를 이용하여 제거하는 제3단계; 및

상기 식각된 하드 마스크를 따라 상기 자기터널접합 적층 박막을 식각하는 제4 단계;를 포함하며,

상기 제4단계는,

알칸계 가스를 30 내지 70 부피%, 산소 가스를 5 내지 15 부피% 및 잔여 가스를 불활성 가스로 채워서 이루어지는 혼합가스를 플라즈마화시킨후, 상기 자기터널접합 적층 박막을 이온 및 라디칼에 의해 식각하는 단계인 것을 특징으로 하는 자기터널접합 적층 박막에 대한 건식 식각 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제4단계의 알칸계 가스는 CH_4 , C_2H_6 및 C_3H_8 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 자기터널접합 적층 박막에 대한 건식 식각 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 CH_4 가스의 농도는

30 부피% 내지 70 부피%이고, 산소 가스의 농도는 5 내지 15 부피% 및 잔여 가스는 He, Ne, Ar, 및 N_2 가스로부터 1종 이상이 선택되는 불활성 가스임을 특징으로 하는 자기터널접합 적층 박막에 대한 건식 식각 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 혼합가스의 플라즈마화는,

유도결합 플라즈마 반응성 이온 식각법을 포함하는 고밀도 플라즈마 반응성 이온 식각법, 자기 증강 반응성 이온 식각법 및 반응성 이온 식각법 중 어느 하나의 방법으로 수행되는 것을 특징으로 하는 자기터널접합 적층 박막에 대한 건식 식각 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제3 단계는,

800 W 내지 1000 W의 코일 고주파 전력, 300 V 내지 500 V의 dc-바이어스 전압 및 1 mTorr 내지 5 mTorr 범위

의 가스 압력에서 수행되는 단계인 것을 특징으로 하는 자기터널접합 적층 박막에 대한 건식 식각 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따라 제조되는 자기터널접합 구조.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 여러 자기 자성 물질, 금속 물질, 산화막으로 이루어진 자기터널접합(Magnetic Tunnel Junction; MTJ) 구조에 대한 건식 식각 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 H_2O 가스를 식각가스로 사용하고, 상기 식각 가스를 플라즈마화 하여 상기 플라즈마 중의 이온 및 라디칼에 의해 자기터널접합 구조를 식각하는 단계를 포함하는 자기터널접합 적층 박막에 대한 건식 식각 방법에 대한 것이다.
- [0002] 따라서, 본 발명은 H_2O 가스를 이용하여 재증착이 없는 우수한 이방성 프로파일을 보이는 자기터널접합 적층 박막에 대한 건식 식각 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

배경 기술

- [0003] 본 발명은 여러 자기 자성 물질, 금속 물질, 산화막으로 이루어진 자기터널접합(Magnetic Tunnel Junction; MTJ) 구조에 대한 건식 식각 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 알코올계 가스를 식각가스로 사용하고, 상기 식각가스를 플라즈마화하여 상기 플라즈마 중의 이온 및 라디칼에 의해 자기터널접합 구조를 식각하는 단계를 포함하는 자기터널접합 구조에 대한 건식 식각 방법에 대한 것이다.
- [0004] 대용량의 정보저장과 이들의 이동 및 통신 수요가 점차 확산됨에 따라 비휘발성 메모리 소자의 수요가 급증하고 있는 추세이다. 비휘발성 메모리 소자로는 현재 널리 쓰이고 있는 플래시 메모리 소자 이외에도 강유전체 메모리 소자, 자성 메모리 소자 및 상변화 메모리 소자가 차세대의 비휘발성 메모리소자로서 주목받고 있다.
- [0005] 특히, 자성 메모리(Magnetic Random Access Memory; MRAM) 소자는 고속 기입 및 고속 읽기 동작이 가능하고, 고집적화가 가능하며, 재기입의 제한이 없고, 저전력 소모에 적합한 소자로 플래시 메모리 소자가 가지고 있는 단점인 느린 접근속도, 사용횟수의 제한($10^5 \sim 10^6$ 회) 및 작동 시 고전압이 필요하다는 문제점 등을 해결할 수 있는 새로운 메모리 소자로서 연구 개발되고 있다.
- [0006] 자성 메모리 소자는 개인용 컴퓨터, 대형 컴퓨터, 스마트카드, 휴대용 컴퓨터, 이동통신 단말기, 전화기, 텔레비전 등의 메모리 소자로 사용이 가능하며, 다른 비휘발성 메모리 소자들에 비하여 방사선에 대한 저항력이 있어 우주 산업에의 응용이 가능하여 현재 가장 주목받고 있는 비휘발성 메모리 소자이다.
- [0007] 통상적으로, 자성 메모리 소자는 데이터 저장 요소로서 자기터널접합 구조를 채택하고 있다. 고정층(fixed layer)과 자유층(freely switchable layer) 사이에 절연층(insulating layer)이 삽입된 자기터널접합 구조는 코발트 계(cobalt; Co)와 철(iron; Fe)을 사용한 Co-Fe-B 합금인 자성 박막, 백금(platinum; Pt)과 망간 계(manganese; Mn)를 사용한 Pt-Mn 합금, 탄탈 계(tantalum; Ta)와 루테튬 계(ruthenium; Ru)인 금속 박막, 그리고 산화알루미늄(Aluminium oxide; Al_2O_3)이나 산화마그네슘(magnesia; MgO) 박막이 터널장벽 층(tunnel barrier layer)으로서 이루어져 있다.
- [0008] 현재 자성 메모리 소자의 응용을 위하여 선행되어야 할 핵심 공정들은 자기터널접합 구조의 증착과 식각이다. 특히, 자성 메모리 소자의 고집적화를 위하여 자기터널접합 구조의 식각 공정은 증착 이상으로 중요한 핵심 공정으로 반드시 선행되고 개발되어야 하는 공정이다.

- [0009] 현재까지 개발된 식각 공정으로는 부식액으로써 글루타르산(glutaric acid), 아디프산(adipic acid), 또는 슈베르산(suberic acid)을 사용한 습식 식각(wet etching) 공정 [미합중국 특허 제 6,426,012호(2000년), O'Sullivan 등] 이외에도 건식 식각 공정인 이온 빔 식각(ion beam etching or ion milling), 반응성 이온 식각(reactive ion etching; RIE) 및 유도 결합 플라즈마 반응성 이온 식각(inductively coupled plasma reactive ion etching; ICPRIE)의 고밀도 플라즈마 식각법 등이 사용되었다 [J. Vac. Sci. Tech. B, 15권, 6호(1997), 2274 페이지, IEEE Trans. Magn., 37권, 4호(2001년), 1973 페이지와 J. Magn. Magn. Mater., 304권(2006년), e264 페이지].
- [0010] 최근에는 BCl_3/Ar , Cl_2/Ar , $\text{Cl}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$ 등의 식각가스를 사용하여 유도 결합 플라즈마 반응성 이온 식각법을 적용하여 자기터널접합 구조가 식각되었다. [J. Magn. Magn. Mater., 304권(2006년), e264 페이지와 공업화학지, 16권(2005년), 6호, 853 페이지].
- [0011] 염소계의 식각가스를 이용하여 자기터널접합 구조를 식각하였을 경우에는 빠른 식각 속도를 얻을 수 있었으나, 식각된 패턴의 측면 경사가 낮기 때문에 나노미터급의 미세 패턴의 자기터널접합 구조를 식각하는 데에는 어려움이 있었다. 또한 최근에는 알칼계가스를 사용하고 좀 더 개선된 MTJ stack층의 식각에 대한 결과가 보고되고 있다.
- [0012] 본 발명에서는 염소계나 브로민계 가스를 이용하지 않고, 또한 기 발표된 알칼계가스를 사용하지 않고 새로운 식각가스로서 알칸계 가스와 산소가스들의 혼합가스를 이용하여 깨끗한 이방성(anisotropy)의 식각 프로파일을 갖는 자기터널접합 구조의 식각공정을 개발하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0013] 따라서, 본 발명은 알칸계 가스와 산소가스를 이용하여 재증착이 없는 우수한 이방성 프로파일을 보이는 자기터널접합 구조에 대한 건식 식각 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 실시 예에 따른 자기터널접합 구조에 이용되는 건식 식각 방법은 실리콘, 실리콘산화, 자기터널접합(Magnetic Tunnel Junction; MTJ) 적층 박막 및 하드 마스크를 순차적으로 적층하는 제1 단계; 상기 하드 마스크 상부를 포토레지스트를 이용하여 패턴닝하는 제2 단계; 상기 패턴닝에 따라 상기 하드 마스크를 식각한 후, 포토레지스트를 포토레지스트 스트리퍼(photoresist stripper)를 이용하여 제거하는 제3단계; 및 상기 식각된 하드 마스크를 따라 상기 자기터널접합 적층 박막을 식각하는 제4 단계;를 포함하며, 상기 제4단계는, 알칸계 가스를 30 내지 70 부피%, 산소 가스를 5 내지 15 부피% 및 잔여 가스를 불활성 가스로 채워서 이루어지는 혼합가스를 플라즈마화시킨후, 상기 자기터널접합 적층 박막을 이온 및 라디칼에 의해 식각하는 단계인 것을 특징으로 한다.
- [0015] 상기 제4 단계는 식각 가스로 상기 알칸계 가스인 CH_4 , C_2H_6 및 C_3H_8 등과 모든 알칸계 가스들을 사용함을 특징으로 한다.
- [0016] 상기 CH_4 가스의 농도는 30 부피% 내지 70 부피%이고, 산소 가스의 농도는 5 내지 15 부피% 그리고 잔여 가스는 He, Ne, Ar, 및 N_2 가스로부터 1종 이상이 선택되는 불활성 가스임을 특징으로 한다.
- [0017] 상기 혼합 가스의 플라즈마화는 유도결합 플라즈마 반응성 이온 식각법을 포함하는 고밀도 플라즈마 반응성 이

온 식각법, 자기 증강 반응성 이온 식각법 및 반응성 이온 식각법 중에서 선택된 방법에 의해 수행됨을 특징으로 한다.

[0018] 상기 식각 공정은 800 W 내지 1000 W의 코일 고주파 전력, 300 V 내지 500 V의 dc-바이어스 전압 및 1 mTorr 내지 5 mTorr 범위의 가스 압력에서 수행됨을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0019] 본 발명의 건식 식각 공정에 따라 제조되는 자기터널접합 구조는 종래 염소계 가스 및 브로민계 가스들을 포함하는 할로젠 족 다른 가스를 사용하는 건식 식각에 비해 재증착이 없이 우수한 이방성 식각 프로파일을 보이는 등 우수한 식각 특성을 나타냄으로써 본 발명을 이용하면 나노미터급의 자기터널접합 구조를 제조할 수 있다. 따라서 자기터널접합 구조를 사용하는 고밀도 자성메모리 소자의 제조에도 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 자기터널접합의 구조에 대한 개략도이다.

도 2는 기존의 식각 방법인 이온 밀링법(ion milling method)과 반응성 이온 식각법(reactive ion etching method)에 의하여 식각된 자기터널접합 구조의 식각 프로파일이다.

도 3a는 본 발명의 실시 예에 따른 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)의 식각 공정의 플로우 차트이다.

도 3b는 도 3a에 기재된 본 발명의 일 실시예에 따른 자기터널접합 구조의 식각 공정 순서도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 리소그래피(lithography)에 의하여 패턴된 자기터널접합(MTJ) 구조의 주사 전자현미경(scanning electron microscope; SEM) 사진이다.

(a) top view ($30 \times 90 \text{ nm}^2$), (b) 90 nm 방향의 단면도.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 CH_4/Ar 식각가스에 의하여 식각된 MTJ stack 및 하드마스크의 식각속도 및 식각선택도에 대한 그래프이다. 식각조건: 800W ICP power/300V dc-bias voltage to substrate/ 5mTorr gas pressure.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 CH_4/Ar 식각가스에 의하여 식각된 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack) 주사 전자현미경 사진이다; (a) pure Ar, (b) 20% CH_4 /80%Ar, (c) 40% CH_4 /60%Ar, (d) 60% CH_4 /40%Ar, (e) 80% CH_4 /20%Ar, (f) 100% CH_4 . 식각조건: 800W ICP power/300V dc-bias voltage to substrate/ 5mTorr gas pressure.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 20% $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 및 60% $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 식각가스에서 O_2 농도의 변화에 의하여 식각된 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack) 및 하드마스크의 식각속도 및 식각선택도에 대한 그래프이다.(식각조건: 800W ICP power/300V dc-bias voltage to substrate/ 5mTorr gas pressure)

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 20% $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 식각가스에서 O_2 농도의 변화에 의하여 식각된 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)의 주사전자현미경 사진이다: (a) 20% CH_4/Ar , (b) 20% CH_4 /6.7% O_2/Ar , (c) 20% CH_4 /10% O_2/Ar , (d) 20% CH_4 /20% O_2/Ar . 식각조건: 800W ICP power/300V dc-bias voltage to substrate/ 5mTorr gas pressure.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 40% $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 식각가스에서 O_2 농도의 변화에 의하여 식각된 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)의 주사전자현미경 사진이다: (a) 40% CH_4/Ar , (b) 40% CH_4 /6.7% O_2/Ar , (c) 40% CH_4 /10% O_2/Ar , (d) 40% CH_4 /20% O_2/Ar . 식각조건: 800W ICP power/300V dc-bias voltage to substrate/ 5mTorr gas pressure.

도 10는 본 발명의 일 실시예에 따른 60% $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 식각가스에서 O_2 농도의 변화에 의하여 식각된 자기터널접합

적층 박막(MTJ stack)의 주사전자현미경 사진이다: (a) 60%CH₄/Ar, (b) 60%CH₄/6.7%O₂/Ar, (c) 60%CH₄/10%O₂/Ar, (d) 60%CH₄/20%O₂/Ar. 식각조건: 800W ICP power/300V dc-bias voltage to substrate/ 5mTorr gas pressure.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 80%CH₄/O₂/Ar 식각가스에서 O₂ 농도의 변화에 의하여 식각된 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)의 주사전자현미경 사진이다: (a) 80%CH₄/Ar, (b) 80%CH₄/6.7%O₂/Ar, (c) 80%CH₄/10%O₂/Ar, (d) 80%CH₄/20%O₂/Ar. 식각조건: 800W ICP power/300V dc-bias voltage to substrate/ 5mTorr gas pressure.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 60%CH₄/6.7%O₂/Ar 식각가스에서 ICP rf power의 변화에 의하여 식각된 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack) 주사전자현미경 사진이다; (a) 800W ICP power/300V dc-bias voltage to substrate/ 5mTorr gas pressure, (b) 900W ICP power/300V dc-bias voltage to substrate/ 5mTorr gas pressure (c) 980W ICP power/300V dc-bias voltage to substrate/ 5mTorr gas pressure.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 60%CH₄/6.7%O₂/Ar 식각가스에서 dc bias voltage의 변화에 의하여 식각된 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack) 주사전자현미경 사진이다; (a) 800W ICP power/300V dc-bias voltage to substrate/ 5mTorr gas pressure, (b) 800W ICP power/400V dc-bias voltage to substrate/ 5mTorr gas pressure (c) 800W ICP power/475V dc-bias voltage to substrate/ 5mTorr gas pressure.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 60%CH₄/6.7%O₂/Ar 식각가스에서 gas pressure의 변화에 의하여 식각된 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack) 주사전자현미경 사진이다; (a) 800W ICP power/300V dc-bias voltage to substrate/ 1mTorr gas pressure, (b) 800W ICP power/300V dc-bias voltage to substrate/ 5mTorr gas pressure.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 여러 가지 식각가스농도에 의하여 식각된 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack) 투과전자현미경 사진이다; (a) 20%CH₄/Ar, (b) 60%CH₄/Ar, (c) 20%CH₄/10%O₂/Ar, (d) 60%CH₄/10%O₂/Ar. 식각조건: 800W ICP power/300V dc-bias voltage to substrate/ 5mTorr gas pressure.

도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 여러 가지 식각가스농도에 의하여 식각된 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack) 투과전자현미경 사진에서 각각의 지점에서의 EDS 결과표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 아래에서는 첨부한 도면을 참고로 하여 본 발명의 실시 예에 대하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 여기에서 설명하는 실시 예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0022] 본 발명과 본 발명의 동작상의 이점 및 본 발명의 실시에 의하여 달성되는 목적을 충분히 이해하기 위해서는 본 발명의 바람직한 실시 예를 예시하는 첨부 도면 및 도면에 기재된 내용을 참조하여야 한다.
- [0023] 상기의 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 알칸계 가스와 소량의 산소가스를 식각가스로 사용하고, 상기 식각가스를 플라즈마화하여 자기터널접합 구조를 식각하는 단계를 포함하는 자기터널접합 구조에 대한 건식 식각 방법을 제공한다.
- [0024] 이하, 아래에 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하도록 한다.
- [0025] 본 발명을 설명하기에 앞서, 본 발명의 자기터널접합 구조에 대한 건식 식각방법은 수소와 산소를 포함하는 알칸계 가스와 산소가스, 및 알칸계 가스, 산소가스와 아르곤가스의 혼합가스를 식각가스로 사용하고, 상기 식각가스를 플라즈마화하여 상기 플라즈마 중의 이온 및 라디칼에 의해 식각하는 공정 단계를 이용한다.
- [0026] 이때, 상기 식각 가스는 식각 물질과 물리적 반응 및 화학적 반응에 의하여 식각이 일어나도록 하는 것으로, 바람직하게는 수소와 산소를 포함하는 알칸계 가스와 산소가스 및 알칸계 가스, 산소가스와 아르곤가스의 혼합가스를 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 CH₄/O₂/Ar 등을 들 수 있다.

- [0027] 이때, 식각 가스로서 CH_4 와 O_2 가스를 사용하는 경우, 그 농도는 40 부피% 내지 80 부피%가 바람직한 바, 그리고 산소가스는 3.3 부피% 내지 20 부피%가 바람직한 바, 상기한 범위에서 우수한 이방성 식각 프로파일을 나타낼 수 있으며, 잔여부피는 He, Ne, Ar 및 N_2 가스로부터 선택되는 불활성 기체로 보충하여 100 부피%로 만들어 사용할 수 있다.
- [0028] 또한, 상기 식각가스로 알칸계 계열의 가스를 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는 CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8 또는 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2/\text{Ar}$, $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{Ar}$ 등을 들 수 있다.
- [0029] 본 발명에 있어서, 식각하고자 하는 자기터널접합 구조와 화학적 반응을 일으켜 식각을 수행할 수 있도록 하는 상기 식각가스를 플라즈마 상태로 활성화시키는 방법을 특히 제한하는 것은 아니다.
- [0030] 바람직하게는 유도 결합 플라즈마 반응성 이온 식각법(inductively coupled plasma reactive ion etching; ICPRIE)을 포함하는 고밀도 플라즈마 반응성 이온 식각법, 자기 증강 반응성 이온 식각법 (magnetically enhanced reactive ion etching; MERIE), 및 반응성 이온 식각법 (reactive ion etching; RIE) 중에서 선택할 수 있으며, 특히 고밀도 플라즈마 식각 방법을 사용하여 식각 공정을 수행하는 것이 더욱 바람직하다.
- [0031] 상기 고밀도 플라즈마 식각법에 있어서, 재증착이 없는 우수한 이방성 프로파일을 나타내는 자기터널접합 구조의 식각 공정 개발을 위하여 변화시킬 주요 공정 변수들로는 식각가스의 농도, 코일 고주파 전력(coil rf power), 기판에 인가되는 dc-바이어스 전압(dc-bias voltage), 및 가스 압력(gas pressure) 등이 있다.
- [0032] 이때, 본 발명에 있어서 우수한 식각 프로파일을 얻기 위한 가장 바람직한 식각 공정 변수들의 범위는 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ 의 식각가스 중에서 CH_4 가스의 농도가 40 부피% 내지 80 부피%, O_2 가스의 농도가 3.3 부피% 내지 20 부피%, 코일 고주파 전력이 800 W 내지 1000 W, dc-바이어스 전압이 300 V 내지 500 V, 및 가스 압력이 1 mTorr 내지 5 mTorr의 범위이다.
- [0033] 상기와 같이 유도 결합 플라즈마 반응성 이온 식각공정에 의하여 제조되는 자기터널접합 구조는 자성 메모리 소자에 적용될 수 있으며 자기터널접합구조가 사용되는 모든 소자들에 적용될 수 있다.
- [0034] <실시 예 1> 자기터널접합 구조의 제조
- [0035] 본 발명을 위한 실험에서 사용된 자기터널접합 구조는 dc-마그네트론 스퍼터링법(direct current (dc) magnetron sputtering method)을 이용하여 도 1에 도시한 바와 같이 SiO_2/Si 기판 위에 대략 30 nm 두께의 다층 박막으로 증착되었다.
- [0036] 다층 박막으로 이루어진 자기터널접합 구조는 위에서부터 $\text{Ru}(5)/\text{CoFeB}(2)/\text{MgO}(0.8)/\text{CoFeB}(1.5)/\text{Ru}(0.8)/\text{CoFe}(1.5)/\text{PtMn}(15)/\text{TiN}(45)$ (nm in unit)으로 이루어져 있으며, 하드마스크(hard mask)로서 이용되는 질화티타늄(titanium nitride; TiN) 박막이 자기터널접합 구조 위에 50 nm의 두께로 증착되어 있다.
- [0037] 도 2는 기존의 식각 방법인 이온 밀링법(ion milling method)과 반응성 이온 식각법(reactive ion etching method)에 의하여 식각된 자기터널접합 구조의 식각 프로파일이다.
- [0038] 도 2의 (a)에 도시한 바와 같이 이온 밀링법(ion milling method) 등의 물리적 식각 메커니즘을 따르는 식각 방법을 이용하여 자기터널접합 구조를 식각하였을 경우에는, 자기터널접합 구조의 패턴 측면에 재증착이 생성되었으며, 이 재증착은 소자 구동 시 전기적 단락의 원인이 되거나 후속 공정 진행시에 문제를 일으키는 원인이 된다.
- [0039] 또한, 도 2의 (b)에 도시한 바와 같이, 반응성 이온 식각 방법(reactive ion etching method; RIE)을 이용하고, 포토레지스트를 마스크로서 사용하여 자기터널접합 구조를 식각한 경우는 포토레지스트의 식각 속도

에 비하여 자기터널접합 구조의 식각 속도가 매우 느리므로, 식각된 자기터널접합 구조는 식각 경사가 매우 낮은 식각 프로파일을 나타낸다.

[0040] 또는 식각공정 조건에 따라서 반응성 이온 식각법을 이용하여 식각을 진행해도 도 2의 (a)와 같은 재증착이 발생하기도 한다.

[0041] 그러므로 자기터널접합 구조는 식각 후에, 재증착이 없는 이방성 식각프로파일을 가져야 하는 데 이를 성취하기 위해서는 식각 속도가 매우 느린 하드마스크가 필요하다.

[0042] 본 발명에서는 여러 가지 하드 마스크 가운데서 알칸계 가스 및 산소가스와 잘 반응하지 않는 질화티타늄 박막을 선택하여 하드마스크로서 도입하였다.

[0043] 도 3a는 본 발명의 실시 예에 따른 자기터널접합 구조의 식각 공정의 플로우 차트이며, 도 3b는 본 발명의 일 실시예에 따른 자기터널접합 구조의 식각 공정 순서도이다.

[0044] 도 3a 내지 도 3b에 도시된 바와 같이, 본 발명의 자기터널접합 구조의 건식 식각 방법(S100)은 제1단계(S110) 내지 제4단계(S140)를 포함한다.

[0045] 상기 제1 단계(S110)는 실리콘 박막(10), 실리콘산화 박막(20), 자기터널접합(Magnetic Tunnel Junction; MTJ) 적층 박막(30) 및 하드 마스크(40)를 순차적으로 적층하는 단계일 수 있다.

[0046] 상기 제2 단계(S120)는 상기 하드 마스크(40) 상부에 포토레지스트(50)를 이용하여 패터닝하는 단계일 수 있다.

[0047] 상기 제3 단계(S130)는 상기 패터닝에 따라 상기 하드 마스크를 식각한 후, 포토레지스트를 포토레지스트 스트리퍼(photoresist stripper)를 이용하여 제거하는 단계일 수 있다.

[0048] 상기 제4 단계(S140)는 상기 패터닝된 하드 마스크에 따라 상기 자기터널접합 적층 박막(30)을 식각하는 단계일 수 있으며, 상기 제4단계(S130)는 알칸계 가스 30 내지 70 부피%, 산소 가스 5 내지 15 부피% 그리고 잔여 가스는 불활성 가스로 채워서 이루어지는 혼합가스를 플라즈마화시킨후, 상기 자기터널접합 적층 박막(30)을 이온 및 라디칼에 의해 식각하는 단계일 수 있다.

[0049] 보다 구체적으로, 상기 제1 단계(S110)는 마스크로서 포토레지스트(50) 대신에 사용하기 위하여 알칸계 가스 및 산소가스와 잘 반응하지 않는 질화티타늄 박막을 자기터널접합 적층 박막 상에 고주파 마그네트론 스퍼터링법(radio frequency (rf) magnetron sputtering method)을 이용하여 증착시키는 단계를 포함한다.

[0050] 이때, 하드 마스크(40)인 질화티타늄 박막(TiN)은 스퍼터 챔버 내로 질소 가스 (유량: 5 sccm)와 아르곤 가스 (유량: 48 sccm)를 주입하고 5 mTorr의 가스 압력에서 400 W의 고주파 전력을 가하여 100 nm의 두께로 증착될 수 있다.

[0051] 상기 제2 단계(S120)는 상기 하드 마스크(40) 상부에는 포토레지스트(photoresist)(50)가 300~400 nm의 두께로 도포시켜, 리소그래피(lithography) 공정을 적용하여 패터닝하는 단계일 수 있다.

[0052] 상기 제3 단계(S130)는 마스크로서 포토레지스트(50)하여 질화티타늄 박막을 식각 한 후에 포토레지스트(50)를 포토레지스트 스트리퍼(photoresist stripper)를 이용하여 제거하는 단계일 수 있다.

[0053] 상기 제4 단계(S140)는 잔존하는 하드 마스크(40), 질화티타늄 박막을 하드 마스크로 이용하여 자기터널접합 적층 박막(30)을 식각하는 단계일 수 있다.

[0054] 이때, 제4단계(S140)는 식각 가스로 알칸계 가스인 CH_4 , C_2H_6 및 C_3H_8 등과 모든 알칸계 가스들을 사용할 수 있으며, 여기서, 상기 CH_4 가스의 농도는 30 부피% 내지 70 부피%이고, 산소 가스의 농도는 5 내지 15 부피% 그리고 잔부는 He, Ne, Ar, 및 N_2 가스로부터 1종 이상이 선택되는 불활성 가스일 수 있다.

[0055] 또한, 상기 식각 가스의 플라즈마화는 유도결합 플라즈마 반응성 이온 식각법을 포함하는 고밀도 플라즈마 반응성 이온 식각법, 자기 증강 반응성 이온 식각법 및 반응성 이온 식각법 중 어느 하나의 방법으로 수행될 수 있

다.

- [0056] 또한, 상기 제3 단계(S130)는 800 W 내지 1000 W의 코일 고주파 전력, 300 V 내지 500 V의 dc-바이어스 전압 및 1 mTorr 내지 5 mTorr 범위의 가스 압력에서 수행되는 단계일 수 있다.
- [0057] 참고로, 본 발명에서 질화티타늄 박막과 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)은 고밀도의 유도결합 플라즈마 반응성 이온 식각(inductively coupled plasma reactive ion etching; ICPRIE) 시스템을 사용하여 식각되었다.
- [0058] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 리소그래피 공정을 적용하여 포토레지스트가 패터닝되고 이를 이용하여 TiN 하드 마스크가 식각된 자기터널접합 구조에 대한 주사현미경 사진이다.
- [0059] 도 4를 참조하면, 질화티타늄이 증착된 자기터널접합 구조 위에 리소그래피 공정에 의하여 $30 \times 90 \text{ nm}^2$ 의 크기로 포토레지스트가 패터닝되고 이를 이용하여 TiN 하드마스크가 식각되어 얻은 결과이다.
- [0060] 대략 85~90도 이상의 측면경사를 보이며 우수한 이방성의 마스크 패턴이 형성되었다. 도 4(a)는 $30 \times 90 \text{ nm}^2$ 의 top view 사진이고 도 4(b)는 90 nm의 방향에서 관찰된 주사현미경 사진이다.
- [0061] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 CH_4/Ar 식각가스의 농도 변화에 대한 하드마스크와 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)의 식각속도 그리고 하드마스크에 대한 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)의 식각 선택도의 변화에 대한 그래프이다.
- [0062] 도 5에 도시된 바와 같이, CH_4 가스의 농도가 증가함에 따라서 하드 마스크와 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)의 식각 속도는 점차적으로 감소하였으며 이에 반해 하드 마스크에 대한 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)의 식각 선택도는 1에서 3까지 증가하였다. 그리고 100% CH_4 농도에서는 식각 대신에 폴리머 형성에 의한 증착현상이 관찰되었다.
- [0063] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 CH_4/Ar 식각가스의 농도 변화에 대한 자기터널접합 구조의 식각 프로파일을 나타낸 주사전자현미경 사진이다.
- [0064] 도 6에 도시된 바와 같이, $30 \times 90 \text{ nm}^2$ 의 동일한 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)의 패턴에 대하여 도 5는 90 nm 방향으로 관찰된 주사현미경 사진 결과들이다.
- [0065] 도 6을 참조하면, 800 W의 코일 고주파 전력, 300 V의 dc-바이어스 전압, 그리고 5 mTorr의 가스 압력에서 유도결합 플라즈마 반응성 이온 식각 장비를 사용하여 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)을 식각하여 얻은 결과이다.
- [0066] 순수한 Ar 가스를 이용하여 식각된 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)은 식각된 측면에 재증착 물질(redeposited materials)이 심각하게 많이 형성된 것이 관찰되었다(도 6의 (a)).
- [0067] 그러나 20 부피% CH_4 (도 6의 (b)) 가스를 이용한 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)의 식각 결과는 식각된 측면에 재증착이 약간 존재하는 식각 프로파일이 관찰되었다.
- [0068] 그리고 40부피% CH_4 가스 (도 6의 (c))와 60부피% CH_4 가스 (도 6의 (d))를 이용한 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)의 식각 결과는 식각된 측면에 재증착이 아직 존재하지만 현재히 감소하여 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack) 사이가 완전히 분리된 식각 프로파일이 관찰되었다.
- [0069] 그리고 80부피% CH_4 가스 (도 6의 (e))에서는 자기터널접합 구조의 측면에 재증착이 다시 증가하는 식각 프로파일이 관찰되었으며 100 부피% CH_4 가스 (도 6의 (f))에서는 식각이 일어나는 대신에 폴리머 같은 물질의 생성에 의하여 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack) 사이의 공간이 완전히 채워지는 증착현상이 관찰되었다.
- [0070] 이러한 결과로부터 재증착이 없는 수직적인 이방성 식각 프로파일을 얻기 위하여는 적어도 어느정도 이상의 CH_4

가스가 필요하며 동시에 최소한의 Ar 가스의 첨가도 필수적인 것으로 판단된다.

[0071] 물론 그 외의 적절한 식각공정변수들의 선택도 필수적이다. 식각메카니즘으로는 CH_4/Ar 가스로부터 H 라디칼이 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)과 직접 또는 간접적으로 화학반응에 참여하고 식각되는 측면을 보호해주며 Ar 이온들이 식각되는 박막들의 화합결합을 파괴하여 화학반응을 도와주고 또는/그리고 형성된 화합물들의 탈착을 도와줌으로써 재증착 없는 이방성 식각프로파일을 얻을 수 있는 것으로 사료된다.

[0072] 현재의 식각 공정 조건에서는 30 부피% CH_4 가스농도보다는 많은 가스농도범위에서 그리고 70 부피% CH_4 가스 농도 보다는 적은 가스농도 범위에서 식각하는 경우에 최소한의 재증착을 갖는 이방성 프로파일을 얻을 수 있다.

[0073] 따라서 이러한 재증착을 현저히 감소시키기 위하여 현재의 CH_4/Ar 식각가스에 O_2 가스를 첨가하여 이들의 혼합가스와 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)의 각종 금속들이 화학반응을 하고 또는 동시에 혼합물을 만들어서 이러한 반응생성물중에 일부가 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)의 측면에 재증착이 일어나면 이때 Ar의 가스의 스퍼터링 효과에 의하여 이전보다 더 손쉽게 깨끗하게 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)의 측면에 있는 재증착 물질이 탈착될 수 있다.

[0074] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 (a) 20% CH_4/Ar 가스와 (b) 60% CH_4/Ar 가스에서 O_2 농도의 변화시 하드마스크와 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)의 식각속도 그리고 하드마스크에 대한 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)의 식각선택도의 변화에 대한 그래프이다.

[0075] 도 7을 참조하면, 두 경우에 동일하게 산소가스의 농도가 증가함에 따라서 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)과 하드마스크의 식각속도는 점진적으로 감소하며 하드마스크에 대한 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)의 식각선택도는 증가한다. 특히 도7(b)에서 확인되듯이 60% CH_4/Ar 가스에서는 O_2 농도의 증가에 따라서 식각선택도가 3에서 12로 크게 증가하는 것이 관찰된다.

[0076] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 20% CH_4/Ar 식각가스에 O_2 의 농도 변화에 대한 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)의 식각 프로파일을 나타낸 주사전자현미경 사진이다.

[0077] 도 8을 참조하면, 6.7% O_2 가 첨가됨에 따라서 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)의 식각 프로파일은 재증착이 현저히 줄었으며 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack) 사이의 노드(node) 분리가 확인된다. 10% O_2 와 20% O_2 가 첨가되는 경우에도 노드분리가 확인되나 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)의 식각속도가 현저하게 감소하여 이방성 식각프로파일 점차 줄어드는 것이 확인된다.

[0078] 도 9, 10, 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 40% CH_4/Ar , 60% CH_4/Ar , 80% CH_4/Ar 식각가스들에 O_2 가스의 농도 변화에 대한 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)의 식각 프로파일을 나타낸 주사전자현미경 사진이다.

[0079] 도 9 내지 도 10을 참조하면, 20% CH_4/Ar 의 경우와 마찬가지로 6.7% O_2 , 10% O_2 and 20% O_2 가 첨가됨에 따라서 식각된 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)의 재증착은 현저히 감소되었으며 node 분리도 이루어짐을 알 수 있다. 또한, 도 8 내지 도 11에서 알 수 있듯이 산소의 최적 첨가량은 6.7%-10% O_2 의 내외가 될 것으로 판단된다.

[0080] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 60% $\text{CH}_4/6.7\% \text{O}_2/\text{Ar}$ 식각가스에서 코일파워 변화에 대한 자기터널접합 적층 박막(MTJ stack)의 식각 프로파일을 나타낸 주사전자현미경 사진이다. 800 W에서 900 W 그리고 980 W로 코일파워가 증가함에 따라서 식각된 MTJ stack의 이방성 프로파일은 증가되는 것으로 관찰된다.

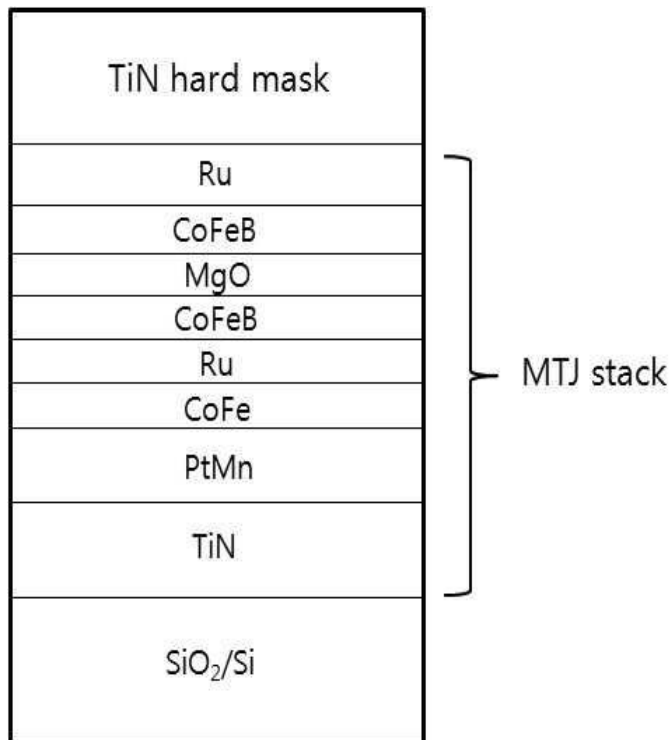
[0089] 10: 실리콘 박막 20: 실리콘산화 박막

 30: 자기터널접합 적층 박막 40: 하드 마스크

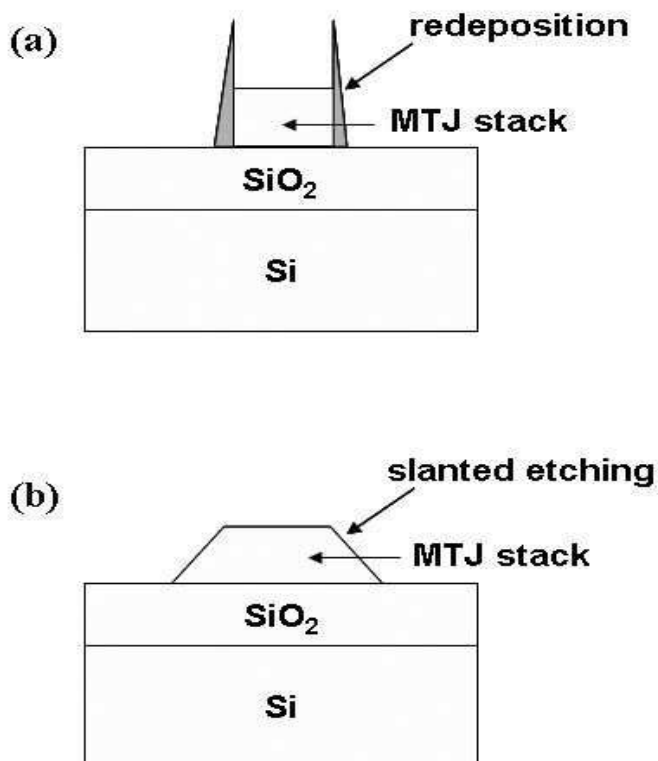
 50: 포토 레지스트 100: 자기터널접합 구조

도면

도면1



도면2

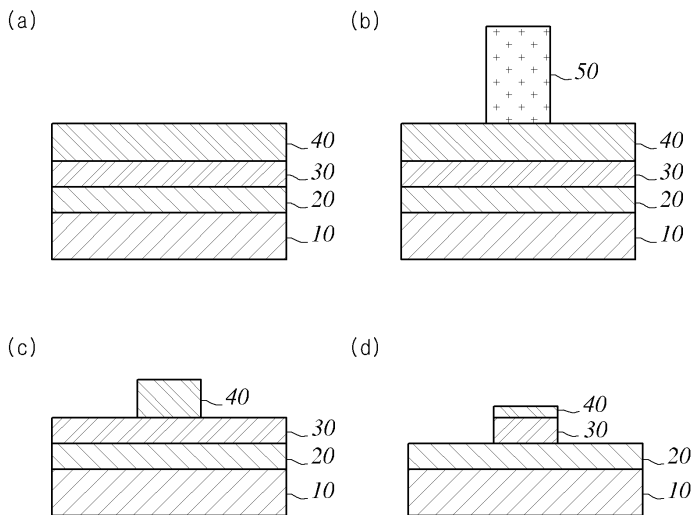


도면3a

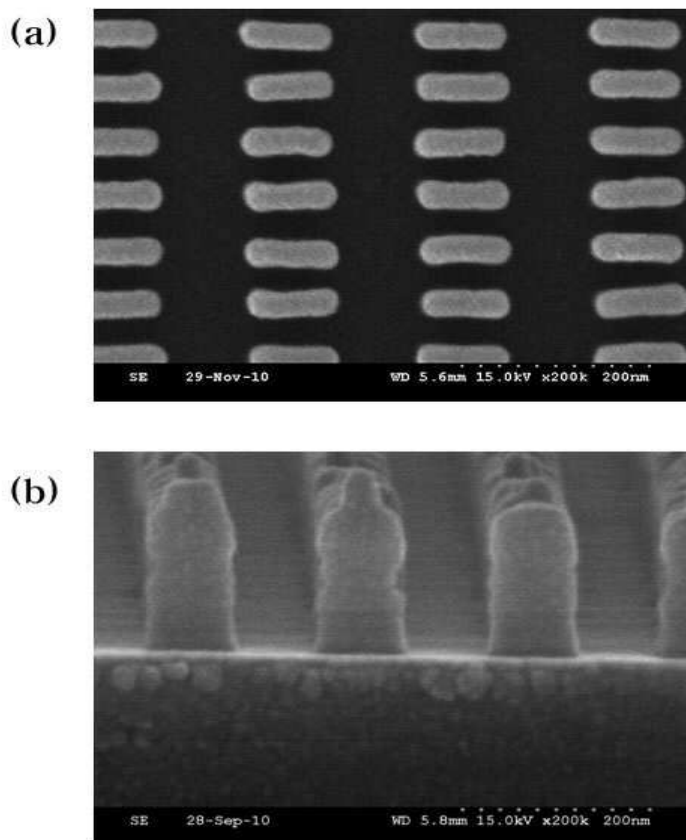
S100



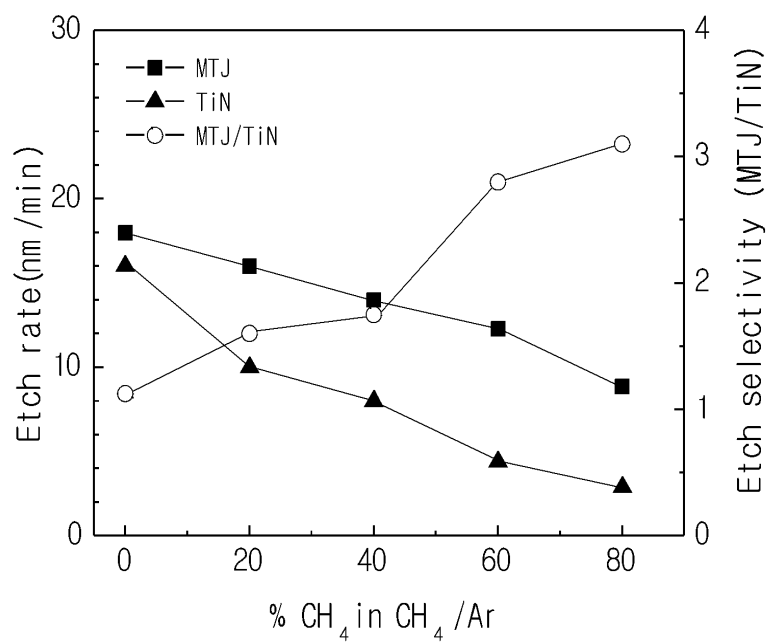
도면3b



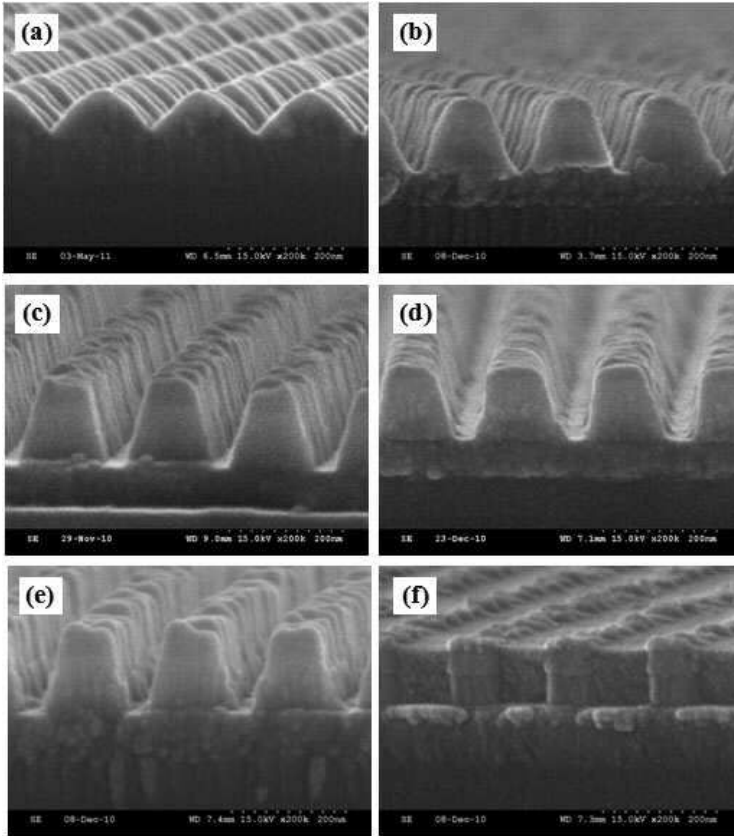
도면4



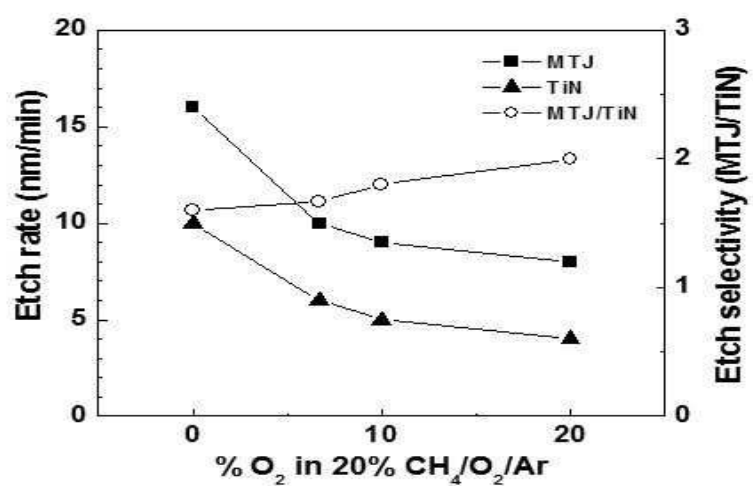
도면5



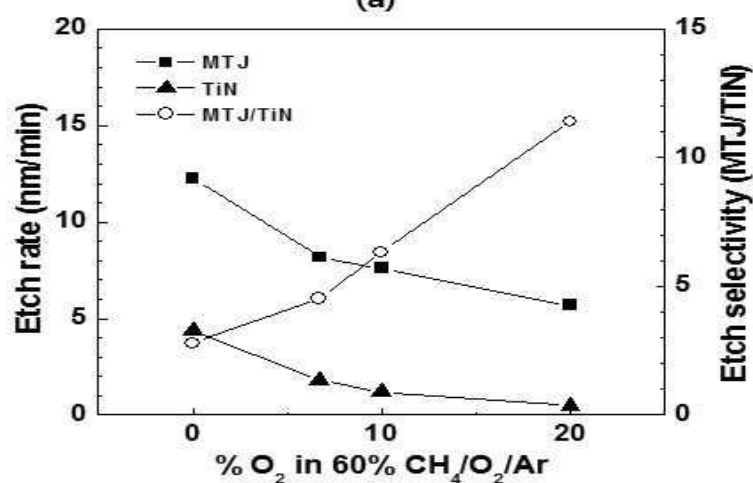
도면6



도면7

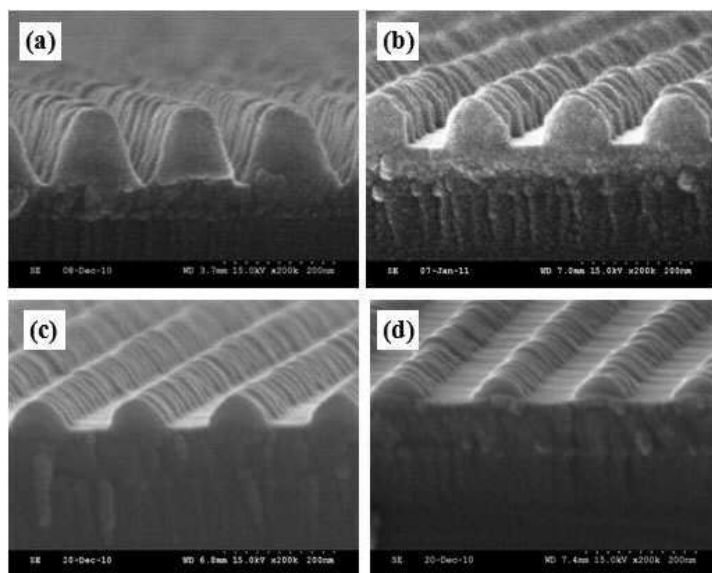


(a)

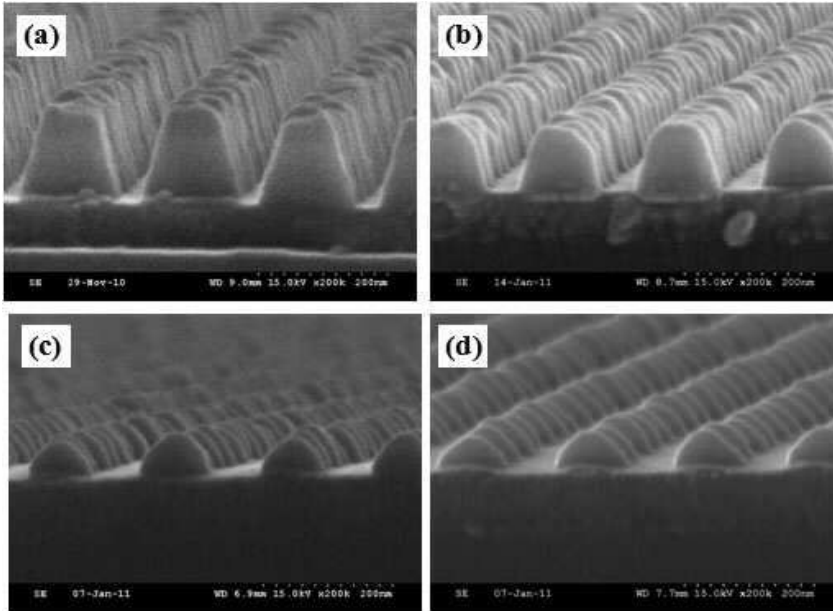


(b)

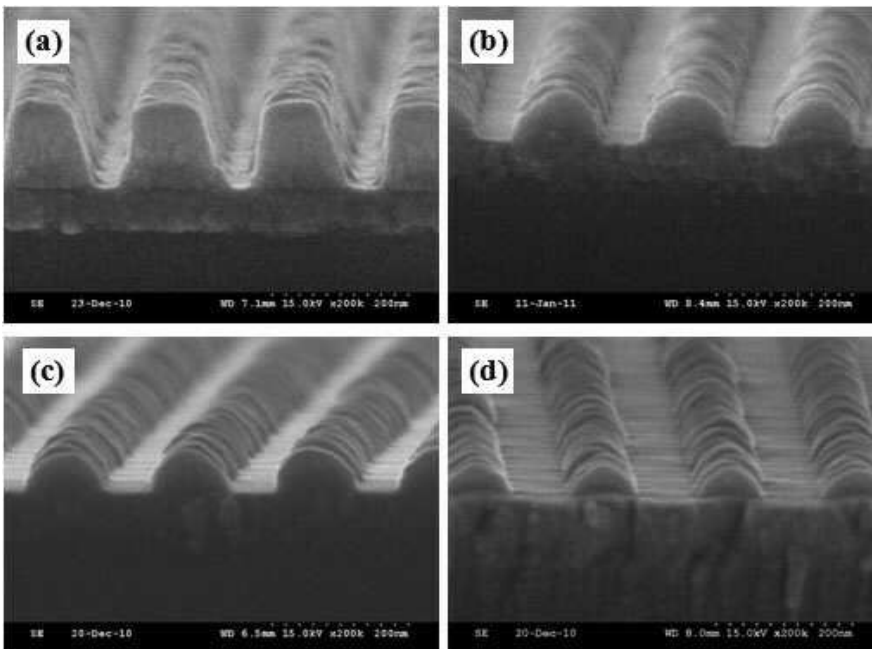
도면8



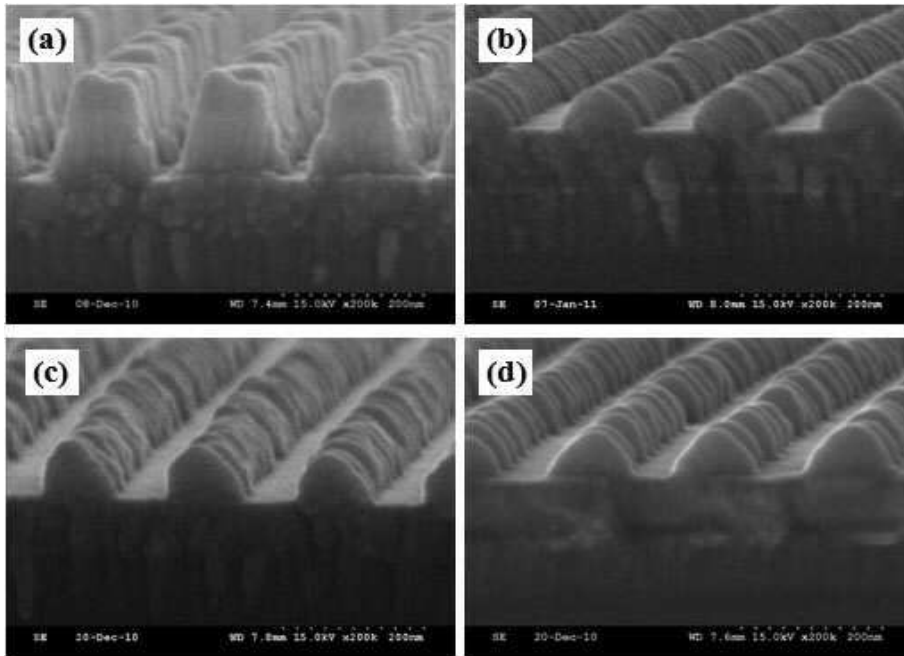
도면9



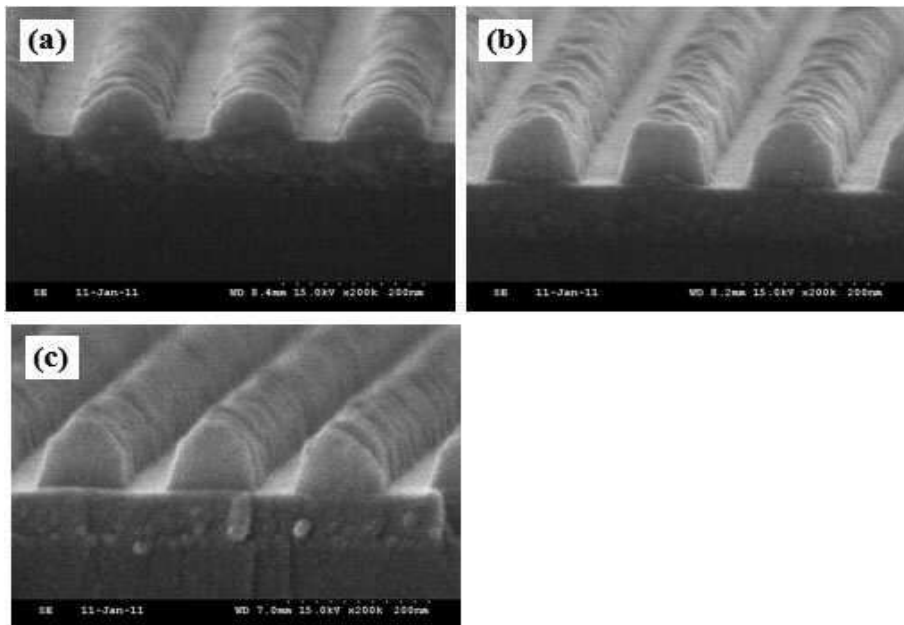
도면10



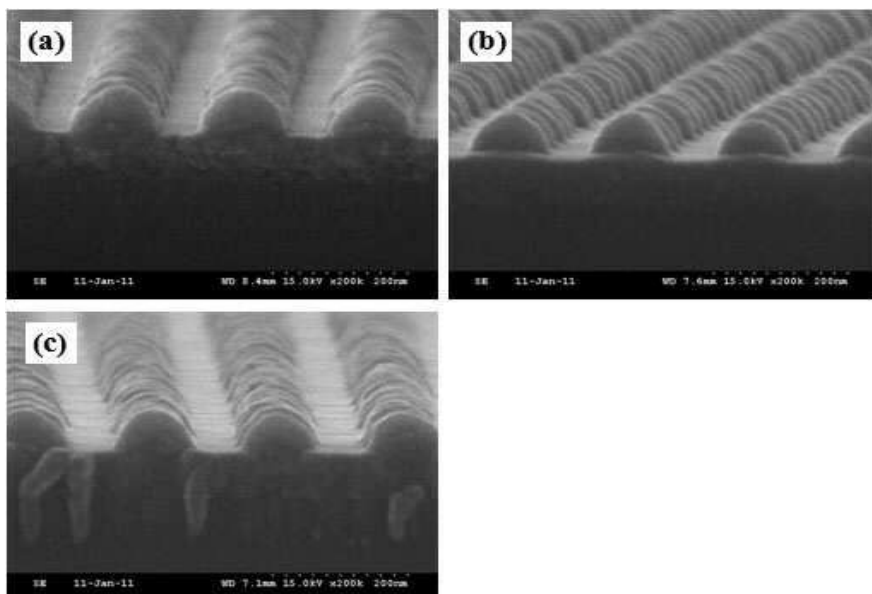
도면11



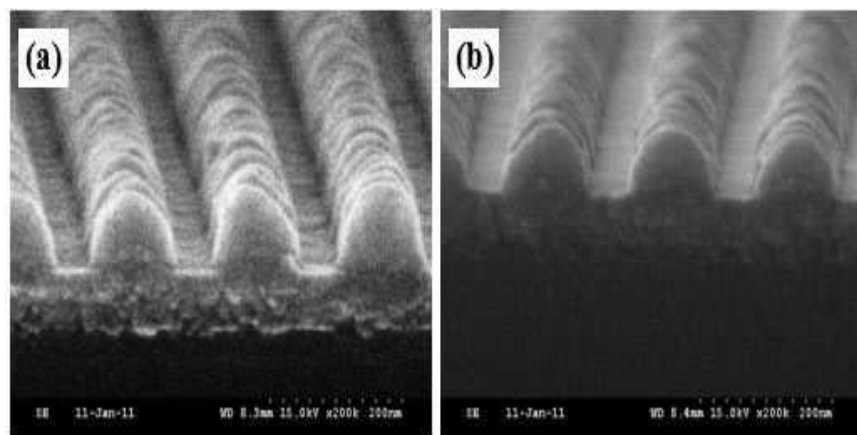
도면12



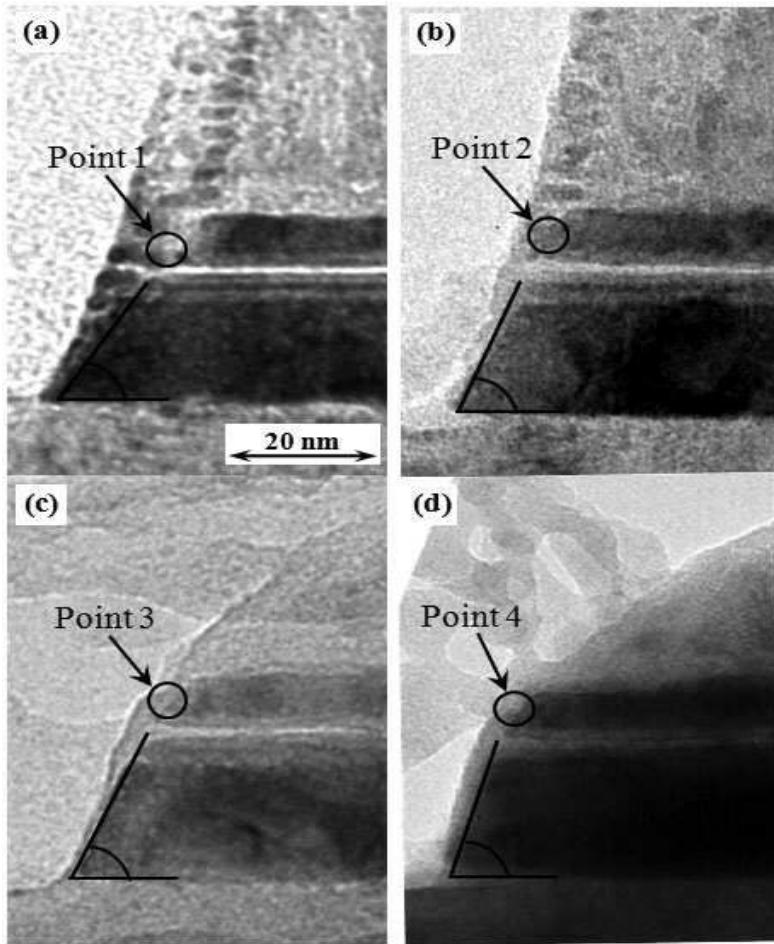
도면13



도면14



도면15



도면16

Element	Atomic %			
	Point 1 (Fig. 15a)	Point 2 (Fig. 15b)	Point 3 (Fig. 15c)	Point 4 (Fig. 15d)
Pt	15.06	17.66	3.32	2.29
Mn	8.55	5.93	1.18	0.15
Co	11.61	8.52	5.18	5.8
Fe	6.43	9.92	3.65	1.79
Mg	4.03	1.19	3.55	2.63
O	30.09	16.49	51.91	58.23
Ti	12.55	21.71	12.45	13.69
W	3.04	5.49	1.30	0.54
Ru	8.64	13.10	17.46	14.88
Total	100	100	100	100