

반응성 이온 식각후 AlCu막의 부식현상

The corrosion phenomena of AlCu films after reactive ion etching

김창일^a, 권광호^b, 김상기^c, 장의구^d

안양대학교 전기공학과^a, 한서대학교 전자공학과^b, ETRI 반도체연구단^c,
중앙대학교 전기공학과^d

Chang-Il Kim^a, Kwang-Ho Kwon^b, Sang-Gi Kim^c, Eui-Goo Kim^d
Dept. of Electrical Eng., Anyang Univ.^a, Dept. of Electronics Eng.,
Hanseo Univ.^b, Semiconductor Technology Division ETRI^c,
Dept. of Electrical Eng., Chungang Univ.^d

Abstract

Cl-based gas chemistry is generally used to etching for Al alloy metallization. After the etching of Al alloy with Cl-based gas plasma, residual chlorine on Al alloy reacts with H₂O due to air exposure and results in Al corrosion. In this study, the corrosion phenomena of Al were examined with XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) and SEM(Scanning electron microscopy). It was confirmed that chlorine mainly existed at the grain boundary of Al alloy after plasma etching of Al alloy with Cl-based gas chemistry and Al corrosion was largely generated at the grain boundary of Al alloy. And residual chlorine was passivated by sulfur and fluorine which were generated by SF₆ plasma.

These effects of passivation reduced the Al corrosion due to air exposure.

I. 서론

집적회로의 제조를 위한 금속배선에는 주로 알루미늄이 이용되고 있다. 이러한 금속배선을 위한 알루미늄의 식각공정은 일반적으로 Cl-based gas chemistry에 의해 진행되며, 이는 AlCl₃의 높은 휘발성(volatility) 때문이다. Cl-based gas chemistry

를 이용하여 알루미늄 식각시 문제점은 식각후 시료 표면에 잔류하는 Cl기가 대기중의 수분과 반응하여 HCl을 형성하고 HCl에 의해 Al이 부식되는 현상이다.^[1,2,3] 특히 Al-Cu 혹은 Al-Si-Cu 금속은 식각후 부식 현상에 취약하다. 이는 금속간의 접촉 전위차에 의해 부식이 가속되고, 식각 표면의 비휘발성 Cu 성분의 증가로 copper chloride가 형성되기 때문이다.^[1,2,3,4]

최근에는 Si와 배선재료인 Al의 상호 용해반응을 억제하여 금속배선의 신뢰성을 향상시킬 목적으로 고용점 refractory metal인 TiW, TiN, W, WSi 등을 Al 합금막 상하에 적층하여 형성하는 적층 배선구조가 널리 이용되고 있다. 그러나 적층 Al 배선구조는 etchant인 Cl₂에 의한 부식현상 뿐만 아니라 금속막과 Al과의 전위차에 의한 전지효과가 부식의 발생을 가속하므로 부식 문제가 심각하게 대두되고 있다.^[1,3,5,6,7,8]

따라서 본 연구에서는 Al corrosion 현상을 억제할 수 있는 방안을 강구하기 위하여 Al corrosion 현상을 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 와 SEM(Scanning electron microscopy)으로 분석하였다. 또한 Al corrosion을 억제하기 위한 방안으로 SF₆ plasma 처리후 금속 표면의 원소 조성을 분석하여 Cl의 결합상태 변화

를 조사하였다. 이를 토대로 Al corrosion 현상에 미치는 SF₆ plasma의 역할을 규명하고자 하였다.

II. 실험

본 실험을 위하여 1~30 Ω.cm의 비저항을 갖는 p-type Si wafer를 1:4의 H₂SO₄:H₂O₂ 및 10:1의 H₂O:HF 용액과 D. I. water로 세척한 후 420°C에서 SiH₄ 및 O₂ 가스를 사용한 저압화학증착법(LPCVD)으로 600nm의 TEOS막을 증착하였다. TEOS막을 증착 시킨후 Varian 3180 sputtering system을 사용하여 상온, 6mTorr 분위기 하에서 Al-1%Cu target을 사용하여 800nm 두께의 Al-Cu(1%)막을 sputtering으로 증착하였다.

AlCu막의 식각은 Balzers SWE 654 식각장비를 이용하여 1.97watts/cm²의 RF power density, 600mTorr의 반응로 압력에서 He:CHF₃:Cl₂:SiCl₄ = 200:5:9:116sccm의 가스 플라즈마 하에서 수행되었으며, 이때 반응로 벽(wall)의 온도는 70°C이고, 하부전극의 온도는 20°C이었다.

식각후 웨이퍼 표면에 잔류하는 Cl기를 제거하기 위하여 동일 반응로에서 50sccm의 SF₆ 가스로 반응로의 압력을 100, 200 및 300mTorr에서 30sec 동안 플라즈마 처리하였다. AlCu막의 식각후 및 SF₆ 플라즈마 처리후 corrosion 발생 현상을 SEM으로 관찰하였고, 식각 전 후 및 SF₆ 플라즈마 처리후의 시료의 표면 조성 및 화학적 결합 상태의 분석은 VG Scientific 사의 ESCALAB 200R XPS로 수행하였다. 에너지원으로 250 watts의 Mg Kα (1253.6 eV) radiation을 사용하였으며, 시료의 표면 조성분석을 위한 wide scan 분석은 pass energy (E_p)를 100eV 및 검출된 원소의 화학적 결합상태 분석을 위한 narrow scan 분석은 E_p=20eV로 수행하였다.

III. 결과 및 고찰

AlCu박막을 플라즈마 식각후 표면에 존재하는 원소의 변화량을 조사하기 위하여 각 원소의 atomic %를 추출하여 그림 1에 나타내었다. SF₆ plasma 처리에 따라 F 원소의 atomic %는 증가한 반면에 O, Si 및 Al 원소는 급격히 감소함을 보인다. 또한 Cu는 약간 감소하는 경향을 보이지만 Cl 및 C의 경우에는 거의 변화가 없음을 알 수 있다.

SF₆ 처리 압력이 증가함에 따라 AlCu막의 주요 구성 원소인 Al과 Cu 및 O는 점점 감소함을 알 수 있다. 대기 노출로 형성되는 O의 검출량이 감소하

는 것으로 부터 SF₆ 처리에 의해 Al과 대기의 접촉을 방해하는 passivation layer가 존재함을 알 수 있다.

그림 2는 AlCu박막의 주요 구성원소인 Al 2p photoelectron spectra를 나타낸 것이다. 그림 2의 (a)는 as received 시료에서 추출한 Al 2p narrow scan spectrum이며, (b) 및 (c)는 SF₆ 처리 압력에 따른 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 2의 (a)를 살펴보면 뚜렷한 두 개의 peaks을 확인할 수 있으며, XPS 분석에서 elemental Al, Al₂O₃ 및 AlF₃ 결합에 의해 형성된 것으로 판단된다. 이들은 elemental Al은 72.7eV에서 peak가 검출된다. 또한 74.1 및 74.5eV에서 Al-O 및 Al-Cl 결합이 검출되어, 이들의 구분이 어려우며 따라서 두종류의 결합이 혼재되어 있는 것으로 예상되나, Cl 원소의 atomic %가 2% 내외로 존재하는 것으로 부터 대부분 Al-O 결합에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 76.1eV에서 Al-F의 결합이 존재하는 것으로 deconvolution이 가능하다. AlCl₃와 AlF₃의 열역학적인 생성열(heat of formation)은 각각 -166 cal/mol °K 및 -311 cal/mol °K이므로 본 실험에서 사용한 가스 플라즈마 분위기 하에서 Al-F 결합이 형성되리라고 예측할 수 있다. 그러나 이와같이 형성된 AlCl₃ 및 AlF₃ 반응물은 각각 100°C 및 1,238°C에서 1 mmHg의 증기압을 나타내어, AlCl₃의 경우에는 상대적으로 높은 증기압을 나타내어 쉽게 제거되는데 반하여, AlF₃의 경우에는 반응은 용이하나 형성된 반응물은 쉽게 제거되지 않고, 식각된 시료의 표면에서 상당량의 Al-F 결합이 검출되는 것으로 판단된다. 이상의 결과로 부터 식각된 AlCu박막의 표면에 존재하는 Al은 elemental Al, Al-O 및 Al-F 결합이 존재하며, 극히 미량의 Al-Cl 결합이 존재함을 알 수 있다. 그림 2의 (a)를 (b), (c) 등과 비교하면, 높은 결합 에너지에서 검출되는 peak이 크게 broadening되고, elemental Al보다 약 2 eV 정도 큰 결합 에너지에서 검출되는 peak가 감소됨을 알 수 있다. 이는 elemental Al에서 약 2 eV 정도 큰 결합 에너지에서 검출되는 Al-O 결합의 감소에 기인한 것이며, 이는 SF₆ 플라즈마 처리에 의해 시료의 표면에서 검출되는 산소의 양이 크게 감소된 사실과 일치한다.

그림 3은 Cu 2p narrow scan spectra이다. 그림 3으로 부터 시료의 표면에서 Cu 2p_{3/2} 및 Cu 2p_{1/2} peaks을 확인할 수 있다. Cu 2p_{3/2} peak은 metallic

Cu, $CuCl_{2-x}$, CuF_{2-x} 및 Cu_2O 상태가 혼재하여 형성된 peaks으로 판단된다. 이들 결합의 결합 에너지가 거의 차이가 없어, 이들의 양을 분리하는 것은 불가능하다. 한편 SF_6 플라즈마 처리 전후의 스펙트럼을 비교해 보면 두 개의 스펙트럼이 일치함을 보여준다. 일반적으로 XPS narrow scan analysis에서 두 개의 스펙트럼이 일치한다는 사실은 두 개의 시료에서 검출된 원소의 결합상태가 변화되지 않음을 의미한다.

그림 4는 SF_6 처리 전후의 시료에서 검출된 Si 2p photoelectron peaks을 나타낸 것이다. 그림 4의 (a)는 SF_6 처리전의 Si 2p spectrum이고, (b)와 (c)는 100 mTorr 및 300 mTorr에서 각각 30초 동안 플라즈마 처리후 추출한 스펙트럼이다. 그림 4의 (a)와 (b)를 비교해 보면 Si 2p peak이 크게 감소하였음을 알 수 있다. 이는 SF_6 플라즈마에 의해 형성된 F radical이 실리콘과 반응하여 SiF_4 의 형태로 제거되었기 때문으로 해석된다. 한편 그림 4의 (b)와 (c)에 나타난 peaks를 비교해 보면 거의 변화가 없다. 또한 그림 1에 나타난 바와같이 SF_6 처리 압력이 변화되어도 Si의 atomic %는 거의 변화되지 않고 미량으로 존재한다. 이는 시료가 SF_6 플라즈마에 노출됨에 따라 Si는 거의 제거되고, 미량이 존재하며 SF_6 플라즈마 처리 압력이 변화되어도 Si의 결합 상태는 거의 변화가 없음을 말해준다.

SF_6 플라즈마 처리 압력이 변화에 따른 실리콘의 식각정도를 확인하기 위하여 SF_6 플라즈마에 의한 다결정 실리콘의 식각속도의 변화를 그림 5에 나타내었다. 그림 5에서 SF_6 플라즈마 압력이 증가될수록 Si의 식각속도는 증가함을 알 수 있다. SF_6 플라즈마 압력이 증가될수록 실리콘의 식각속도는 증가한다는 사실은 SF_6 처리 압력이 증가함에 따라 더 많은 실리콘이 제거됨을 의미한다. 따라서 SF_6 플라즈마에 의해 더 많은 실리콘이 제거될 수 있음에도 불구하고, 시료에서 검출되는 실리콘의 양은 거의 변화가 없었다. 이는 SF_6 플라즈마에 시료가 노출됨에 따라 시료의 표면에 노출되어 있는 실리콘의 경우에는 플라즈마 내에 형성된 F radical에 의해 SiF_4 의 형태로 제거되는 반면, grain boundary에 침투되어 있던 미량의 실리콘은 F radical과 반응이 용이하지 않아, 실리콘의 제거가 효과적이지 못한 것으로 해석할 수 있다. 그 결과 SF_6 플라즈마 처리 압력이 변화에 따라 실리콘의 식각속도는 변화됨에도 불구하고 시료에서 검출되는 실리콘의

양 및 실리콘의 결합상태가 거의 변화되지 않은 것으로 판단된다.

IV. 결론

Al 합금의 식각후, Al corrosion의 원인이 되는 Cl기는 주로 Al 합금의 grain boundary에 잔류하며, 그 결과 Al corrosion은 grain boundary에서 집중적으로 일어남을 확인하였다. 또한 SF_6 플라즈마 처리 공정의 압력을 증가에 따른 corrosion 현상의 감소는 식각후 시료의 grain boundary에 존재하는 Cl기가 F기로 치환되어 나타난 현상이 아니라 Cl기가 fluorine 혹은 sulfur에 의해 passivation된 결과임을 확인하였다.

*본 연구는 한국전자통신연구소에서 수행하는 1996년도 반도체관련“공용 Foundry기술사업”중 “ASIC 소자기술개발”위탁과제 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] 篠原 等, 月刊 Semiconductor World, pp.101-106, Apr. 1989.
- [2] J. E. Spencer, Solid State Technology, pp.203-207, Apr. 1984.
- [3] J. C. Schwartz et al., J. Electrochem. Soc., Vol. 130, No.8, pp.1777-1779, Aug. 1983
- [4] W. Y. Lee et al., J. Appl. Phys., Vol. 52, No.4, pp.2994-2999, Apr. 1981.
- [5] 上出 等, 月刊 Semiconductor World, pp.62-66, Nov. 1991.
- [6] 今井 等, 月刊 Semiconductor World, pp.26-29, Feb. 1993.
- [7] 塚田勉, 月刊 Semiconductor World, pp.131-136, Oct. 1989.
- [8] Y. Horike et al., Vol.21, No.10, pp.1412-1420, Oct. 1994.

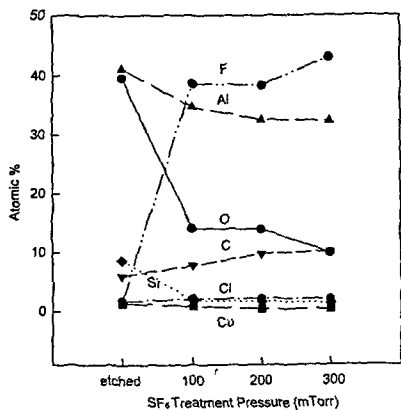


Fig. 1. Atomic % changes with SF₆ treatment condition of the etched AlCu films.

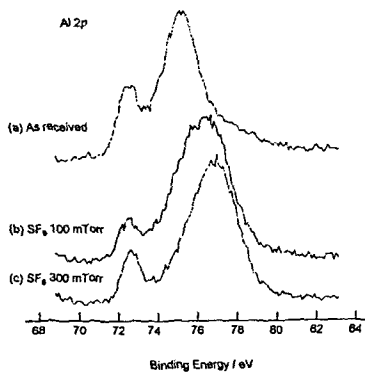


Fig. 2. Al 2p narrow scan spectra with SF₆ treatment condition of etched AlCu films.

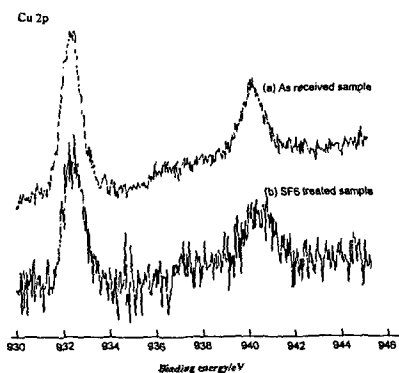


Fig. 3. Cu 2p narrow scan spectra with SF₆ treatment condition of etched AlCu films.

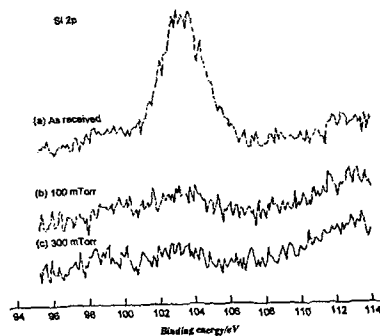


Fig. 4. Si 2p narrow scan spectra with SF₆ treatment condition of etched AlCu films.

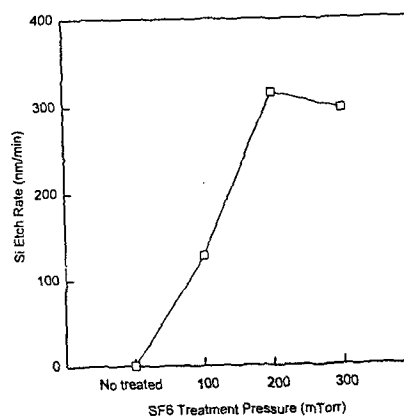


Fig. 5. The etch rate of polysilicon with SF₆ treatment condition of etched AlCu films.