

플라즈마 식각후 처리에 의한 Al alloy막의 부식 억제 효과 (Effects of anti-corrosion of the Al alloy film by the post-etch treatment)

김환준, 이철인, 최현식*, 권광호**, 김창일, 장의구
중앙대 전기공학과, *주성전문대 전기과, **한서대 전자공학과

Hwan-Jun Kim, Cheol-In Lee, Hyun-Sik Choi*, Kwang-Ho Kwon**, Chang-Il Kim, and
Eui-Goo Chang
Dept. of Electrical Eng., Chungang Univ., *Dept. of Electrical, Joosung Technical
College, **Dept. of Electronic Eng., Hanseo Univ.

Abstract

In this study, chlorine(Cl)-based gas chemistry is generally used to etching for AlCu films metallization. The corrosion phenomena of AlCu films were examined with XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), SEM (Scanning electron microscopy), and TEM (Transmission electron microscopy). SF₆ plasma treatment subsequent to the etch process prevents the corrosion effectively in the pressure of 300 mTorr. It is found that the chlorine atoms on the etched surface are not substituted for fluorine atoms during SF₆ treatment, but a passivation layer on the surface by fluorine-related compounds would be formed. The passivation layer prevents the moisture penetration on the SF₆ treated surface and suppresses the corrosion successfully.

I. 서론

패턴의 미세화에 병행하여 전자이동 및 스트레스 이동을 방지하여 배선의 신뢰성을 향상하기 위해 실리콘(Si), 구리(Cu)를 첨가하여 실리콘과의 저항 접촉(ohmic contact)을 개선한 장벽금속(barrier metal)과의 적층 구조의 배선이 많이 사

용되고 있다. 이에 병행하여 Al 혹은 Al-Si(1%)막에 Cu를 첨가하여 사용하는 AlCu 혹은 Al-Si-Cu막은 고도의 건식식각기술이 요구되고 있다. Cu가 포함된 Al 합금막의 경우 휘발성 할로젠 화합물을 형성하지 않아 식각에 어려움이 있다.

알루미늄 식각기술 개발을 저해하는 또다른 문제점은 식각후 Al 합금막의 부식 현상이다. 일반적으로 Al 합금막 식각후 발생하는 부식 현상은 식각후 시료 표면에 잔류하는 Cl기와 웨이퍼의 대기 노출에 기인하여 대기중의 수분이 반응하여 HCl을 형성하고, 다시 알루미늄과 반응하여 발생하는 현상이다.^[1,2,3,4,5,6]

특히 Al-Cu 혹은 Al-Si-Cu 금속은 식각후 부식 현상에 취약하다. 이는 금속간의 접촉 전위차에 의한 전지효과(battery effects)로 부식이 가속되고, 식각 표면의 비휘발성 Cu 성분의 증가로 copper chloride가 형성되기 때문이다.^[3,5,6]

따라서 본 연구에서는 Al 부식현상을 억제할 수 있는 방안을 강구하기 위하여 Al 부식현상을 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy)와 SEM

(Scanning electron microscopy)으로 분석하였다. 또한 Al 부식을 억제하기 위한 방안으로 CHF₃ 플라즈마 처리후 금속 표면의 원소의 조성을 분석하여 Cl의 결합상태 변화를 조사하였다. 이를 토대로 Al 부식현상에 미치는 CHF₃ 플라즈마의 역할을 규명하고자 하였다. AlCu막의 표면 위에 존재하는 passivation 막을 TEM(Transmission electron microscopy)으로 확인하고자 하였다.

II. 실험

본 실험을 위하여 1~30 Ω.cm의 비저항을 갖는 p형, 5인치 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하였고, 기판을 1 : 4의 H₂SO₄ : H₂O₂ 및 10 : 1의 H₂O : HF 용액과 탈이온수(De ionized water)로 세척한 후 420 °C에서 SiH₄ 및 O₂ 가스를 사용한 저압화학증착법(LPCVD)으로 100 nm의 TEOS막을 증착하였다. TEOS막을 증착 시킨후 Varian 3180 스퍼터링(sputtering) 시스템을 사용하여 상온, 6 mTorr 분위기 하에서 Al-1%Cu target을 사용하여 800 nm 두께의 Al-Cu(1%)막을 스퍼터링하여 시료를 제작하였다.

AlCu막의 식각은 Balzers SWE 654 식각장비를 이용하여 1.97 watts/cm²의 RF power density, 600 mTorr의 반응로 압력에서 He : CHF₃ : Cl₂ : SiCl₄ = 200 : 5 : 9 : 116 sccm의 가스 플라즈마 하에서 수행되었다.

AlCu막의 식각후 웨이퍼 표면에 잔류하는 Cl기를 제거하기 위하여 동일 반응로에서 50 sccm의 CHF₃ 가스로 반응로의 압력을 100, 200 및 300 mTorr에서 30 sec동안 플라즈마 처리하였다. AlCu막의 식각후 및 CHF₃ 플라즈마 처리후 부식

발생 현상을 SEM으로 관찰하였다. 식각 전 후 및 CHF₃ 플라즈마 처리후의 시료의 표면 조성 및 화학적 결합 상태의 분석은 VG Scientific사의 ESCALAB 200R XPS로 수행하였다. 에너지 원으로는 250 watts의 Mg Ka (1253.6 eV) radiation을 사용하였으며, 시료의 표면 조성 분석을 위한 wide scan 분석은 pass energy (Ep)를 100 eV로, 검출된 원소의 화학적 결합상태 분석을 위한 narrow scan 분석은 pass energy (Ep)를 20 eV로 수행하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 1은 각 시료의 CHF₃ 플라즈마 처리 압력 변화에 따른 시료 표면의 atomic % 변화를 그래프로 나타낸 것이다. CHF₃ plasma 처리에 따라 F 원소의 atomic %는 급격하게 증가한 반면 Al 과 O 원소는 급격히 감소함을 보인다. 또한 Cu, Cl 및 Si 원소는 약간 감소하는 경향을 보이지만 C의 경우에는 빠른 증가를 보이고 있다. 이는 대기 노출에 의해 형성되는 O 원소의 검출량이 감소하는 것으로 부터도 유추할 수 있는 결과이다. 이때 Al 원소가 감소하는 것으로 보이지만 Al 원소는 일정할 것으로 예상되나, F 및 C의 원소가 급격히 증가함에 따라 상대적인 감소를 보이는 것으로 판단된다.

그림 2는 식각된 AlCu막의 CHF₃ 플라즈마 처리 압력 변화에 따른 Al 2p photoelectron spectra를 나타낸 것이다. 그림 2의 (a)를 살펴보면, 뚜렷한 두 개의 피크를 확인 할 수 있으며, 이는 elemental Al, Al₂O₃ 및 AlF₃ 결합에 의해 형성된 것으로 판단된다. 이들은 elemental Al은

72.5 eV에서 피이크가 나타나고 있다. 한편 75 및 75.4 eV에서 각각 Al-O 및 Al-Cl 결합이 존재하여 이의 구분이 어려워 혼재되어 있는 것으로 판단되나, Cl 원소의 atomic %가 2% 내외로 존재하는 것으로부터 대부분 Al-O 결합에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 77.5 eV에서 Al-F의 결합이 존재하는 것으로 deconvolution이 가능하다. 식각된 AlCu박막의 표면에 존재하는 Al은 elemental Al, Al-O 및 Al-F 결합이 존재하며, 극히 미량의 Al-Cl 결합이 존재함을 알 수 있다.

그림 3은 식각된 AlCu박막의 CHF₃ 플라즈마 처리 압력 변화에 따른 Cl 2p photoelectron spectra를 나타낸 것이다. 그림 3의 Cl 2p narrow scan spectrum을 살펴보면, (a)의 etched 시료에서는 Cl 2p_{3/2} 피이크가 약 199 eV에서 높게 검출되고 이보다 약 1.6 eV 정도 큰 binding energy에서 Cl 2p_{1/2} 피이크가 double let으로 검출되고 있다. 이후 CHF₃ 처리 압력이 증가함에 따라 Cl 2p peak intensity는 점점 감소함을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 표면에 존재하는 Cl기가 C와 결합하여 CCl_x 가스 상태로 제거되어 일부가 F기로 치환되고, CHF₃ 처리 압력이 증가함에 따라 플라즈마 내에 F radical이 증가하여 시료 표면이 passivation되어 있는 것으로 판단된다.

그림 4는 식각된 AlCu박막의 CHF₃ 플라즈마 처리 압력 변화에 따른 F 1s photoelectron spectra를 나타낸 것이다. 그림 4의 (a)에서 fluorine 피이크가 거의 나타나지 않았으나, 그림 3의 (b), (c) 및 (d)의 CHF₃ plasma 처리 압력이 변화에 따라 fluorine 피이크의 intensity가 점점 증가하고 있으며, 또한 688 eV에서 검출되는

F-C 결합의 피이크는 점점 감소하고 있는 반면에 685 eV에서 검출되는 F-Al 결합의 피이크는 점점 증가하고 있음을 나타내었다. 이는 CHF₃ plasma 처리 압력이 증가함에 따라 반응로 내에 형성된 F radical의 증가에 기인하여 시료의 표면에 노출되어 있는 Al은 plasma 내에 형성된 F radical에 의해 AlF₃의 형태로 vapor pressure가 낮아 제거되지 못하고 잔류한다고 판단된다. 일부 Al-Cl 결합으로 잔류하는 Cl기가 carbon과 반응하여 CCl_x의 가스 상태로 제거되며 이 자리를 fluorine이 치환되어 passivation되기 때문에 CHF₃ plasma 처리 압력의 증가에 따라 Al-F 결합의 증가하여 시료 표면에 잔류하여 fluorine 피이크가 증가하는 것으로 판단된다.

그림 5는 식각된 AlCu박막의 CHF₃ 플라즈마 처리 압력 변화에 따른 시료 표면의 C 1s 피이크의 narrow scan spectra이다. 그림 5 (a)의 etched 시료에서는 약 285.3 eV에서 C-C/H 결합 피이크가 뚜렷하게 나타나고, 약 289.9 eV에서 C-F₁ 결합 피이크가 미소하게 검출되고 있다. 그러나 그림 5의 (b), (c) 및 (d)에서는 CHF₃ 처리 압력 증가함에 따라 결합상태가 변화하고 있다. CHF₃ 처리 압력이 증가함에 따라 C-C/H 결합 상태는 약간 감소하고, 287.2 eV에서 C-CF_x 결합 및 C-F₁ 결합 상태는 급격하게 증가하고, 291 eV에서 C-F₂ 결합이 미소하게 관찰되나 CF₃ 결합은 관찰되고 있지 않다. 이는 CHF₃ 처리 압력 증가에 따라 반응로 내의 plasma에 형성된 F radical의 증가로 인하여 carbon과 fluorine의 결합상태가 변하여 시료 표면에 carbon과 fluorine의 잔류막을 형성하기 때문으로 판단된다.

그림 6은 CHF₃ plasma 처리 압력에 따른 AlCu막의 표면 변화를 SEM으로 관찰한 것이다. 그림 6으로 부터 CHF₃ plasma 처리 압력이 변화함에 따라 AlCu grain boundary의 부식상태가 크게 변화됨을 보여준다. 그림 6의 (a)에서는 corrosion은 대부분 grain boundary에서 집중적으로 일어나는 것으로 판단된다. 그러나 그림 6의 (b)에서 CHF₃ plasma 처리 압력이 300 mTorr에서 플라즈마 처리한 시료에서는 grain boundary에서 corrosion이 억제되고 있음을 보이고 있다. 한편 그림 1를 살펴보면 CHF₃ plasma 처리 압력 증가에 따라 Cl atomic %가 미소하게 감소하였으며, Cl 2p narrow scan 스펙트럼 결과에서도 역시 Cl 2p peak intensity가 점점 감소함을 보이고 있다. 이는 CHF₃ plasma 처리 압력이 증가함에 따라 반응로의 플라즈마 내에 F radical 및 carbon이 형성되어 결합이 용이한 Cl이 carbon과 결합하여 CCl_x의 가스상태로 제거되기 때문이라고 판단된다.

IV. 결론

본 연구에서는 chlorine-based gas chemistry를 이용하여 AlCu 합금막을 식각하는 경우 발생되는 부식현상을 XPS 및 SEM을 이용하여 조사하였다. AlCu 합금막의 식각후, AlCu막의 부식은 300 mTorr의 공정 압력에서 CHF₃플라즈마 처리한 시료에서 부식현상이 현저하게 억제되었다. CHF₃ 처리 압력 증가에 따라 반응로의 플라즈마 내에 F radical 및 carbon이 형성되어 결합이 용이한 Cl이 carbon과 결합하여 CCl_x의 가스상태로 제거되고, 이때 형성된 F radical의 증가로 인하여

carbon과 fluorine의 결합상태가 변하여 시료 표면에 carbon과 fluorine의 잔류막을 형성하여 chlorine이 대기중의 수분과 반응하는 것을 막아주기 때문으로 판단된다.

참고 문헌

- [1] W. Y. Lee, et al., J. Appl. Phys., Vol. 52, No.4, p.2994, 1981.
- [2] J. E. Spencer, Solid State Technology, p. 203, 1984.
- [3] J. C. Schwartz, et al., J. Electrochem. Soc., Vol.130, No.8, p.1777, 1983
- [4] Y. Horike, et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 21, No.10, p.1412, 1994.
- [5] N. Hayasaka, et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 30, No. 7, p.1571, 1991.
- [6] T. Ishida, et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 31, Part 1, No. 6B,p.2045, 1992.
- [7] 김창일 등, 대한전자공학회 논문지, 제33권 A편, 제12호, p.2355, 1996.

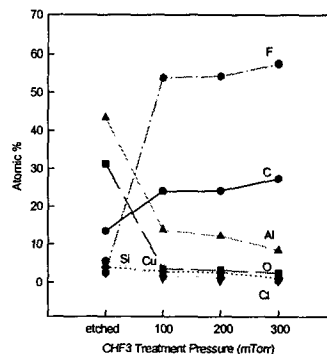


그림 1. 식각된 AlCu막의 CHF₃ 플라즈마 처리 압력 변화에 따른 시료 표면의 atomic % 변화.

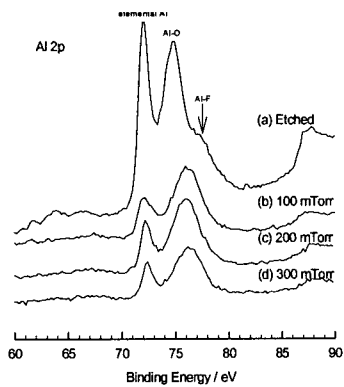


그림 2. 식각된 AlCu막의 CHF₃ 플라즈마 처리 압력 변화에 따른 시료 표면의 Al 2p 피이크의 narrow scan spectra.

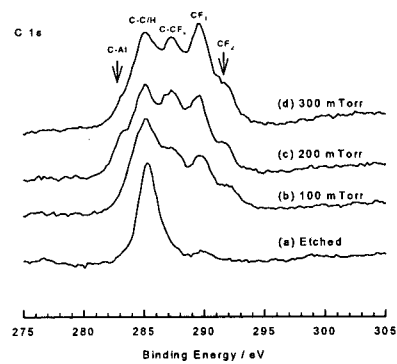


그림 5. 식각된 AlCu막의 CHF₃ 플라즈마 처리 압력 변화에 따른 시료 표면의 C 1s 피이크의 narrow scan spectra.

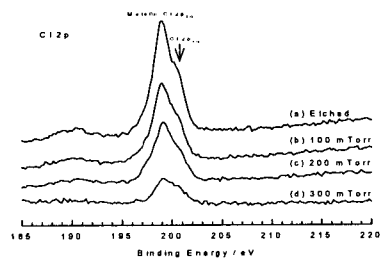
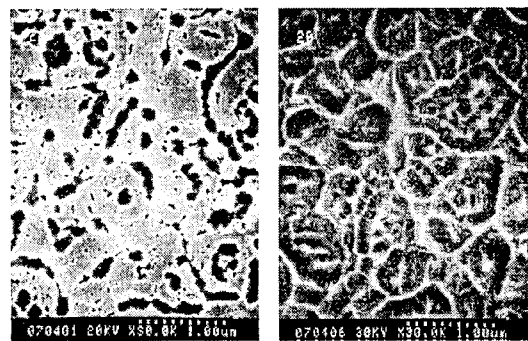


그림 3. 식각된 AlCu막의 CHF₃ 플라즈마 처리 압력 변화에 따른 시료 표면의 Cl 2p 피이크의 narrow scan spectra.



(a)Etched

(b)300 mTorr

그림 6. CHF₃ 플라즈마 처리 압력 변화에 따른 시료 표면의 SEM 사진.

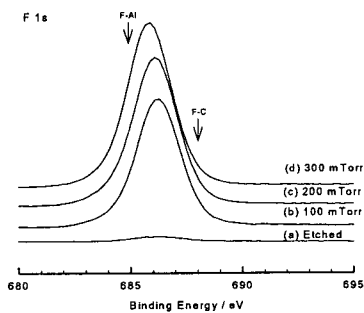


그림 4. 식각된 AlCu막의 CHF₃ 플라즈마 처리 압력 변화에 따른 시료 표면의 F 1s 피이크의 narrow scan spectra.