

Metal 건식각 후처리에 따른 부식 특성에 관한 연구

문성열* · 강성준** · 정양희**

*매그나칩 반도체 ISD 소자 2팀

**전남대학교 전기및반도체공학과

A Study on the corrosion property by post treatment in the metal dry etch

Seong-Yeol Mun* · Seong-jun Kang** · Yang-hee Joung**

*MagnaChip Semiconductor Limited, ISD Device Department 2

**Dept. of Electrical and semiconductor Engineering, Chonnam National University

E-mail : jyanghee@chonnam.ac.kr

요 약

본 연구는 부식을 방지하기 위해서는 metal line식각 후 염소 잔유물 과 plasma charge up을 식각 조건, PR strip조건 및 후속 세정 조건을 최적화함으로써 제거해야 한다고 제안 하였다. Metal line에 다량 분포하는 charge up은 후속 세정의 적정 PH와 만났을 때, 하부 tungsten plug의 부식을 유발 하게 된다. Metal line식각 및 PR strip후 세정에 있어 약액의 종류는 부식에 결정적인 영향을 미친다. Galvanic corrosion을 최소화하기 위한 적정 PH, metal attack을 최소화 할 수 있는 chemistry선택, 높은 식각 부산물 제거 효율의 약액, 최적의 H₂O처리 조건 등이 metal부식방지에 있어 결정적인 요소임을 확인하였다.

ABSTRACT

This study proposes that chlorine residue after metal etch as the source of metal corrosion, and charges should be removed by optimizing etch, PR strip and cleaning condition. Charges distributed along the metal line acts as a source of tungsten (W) plug corrosion when associated with following cleaning solution. In cleaning process after metal etch and PR strip, chemical selection is significantly important in terms of metal corrosion. Optimal corrosion preventive PH, no metal attack (choice of optimal inhibitants), high by product removal efficiency and optimal de ionized water treatment condition is critical to the metal corrosion prevention.

키워드

Metal, 부식, PR strip, 후 세정, 식각 부산물

1. 서 론

반도체 집적회로의 고집적화, 초 미세화에 따라 반도체 소자의 특성 충족과 고 수율 확보라는 두 과제는 설계, 소자 기술 및 공정 기술의 끊임없는 개선을 요구 하고 있다. 특히, 반도체 chip의 circuit으로서 Metal line의 안정성은 소자의 speed특성 및 수율에 결정적인 영향을 주고 있다. 기존에는 metal material로서 Al만을 사용했으나, metal line의 특성향상을 위해 Cu를 추가해 왔으

며, 이는 Cu가 metal line의 기계적인 강도를 증가시켜 줄 뿐만 아니라, electro migration (EM)을 제어하는 효과가 있으며, 고온 annealing진행 시 hill lock발생을 억제해 주는 효과가 있기 때문이다. Cu는 이러한 장점 외에 결정적인 단점이 있는데 바로 부식 (corrosion)에 취약한 특성을 갖고 있다는 것이다.

특히, metal식각에 사용되는 chlorine (Cl) gas는 부식에 치명적인 영향을 주는 gas이며, 후속 PR strip및 세정 후에도 Al-Cu표면상에 그 잔류량이

많을 경우 부식문제를 피할 수 없게 된다. 따라서, 부식 제어를 위해서는 식각 후 wafer상의 Cl 잔류량을 최소화하는 기술이 필수적으로 요구된다. [1-2]

따라서 본 논문은 galvanic corrosion이 PR strip과정에서 metal line의 극심한 charge up과 후속 세정의 부적절한 산도 (PH)에 의해 직접적으로 영향을 받음에 착안, charge up을 최소화할 수 있는 PR strip 조건도출은 물론, 부식에 영향을 주는 세정인자 규명 및 해결책을 도출하여 이를 제어하기 위한 평가결과와 해법을 제시하고자 한다.

II. 실험장치 및 방법

본 실험에서는 비저항이 9~12 Ωcm이고 결정면이 (100)인 P형 실리콘 wafer를 사용하였고, 부식을 평가하기 위해 다음과 같이 시료를 제작하였다.

절연막 위에 Ti를 50Å 증착 후 Al-Cu alloy (Cu: 0.5%)를 sputter방식으로 350℃ 상태에서 4000Å 증착하였고, 그 위에 역시 Ti를 50Å을 증착 하였다. 후속 TiN는 600Å 증착 하는데 이는 후속 photolithography 공정 중 빛의 난반사로 인한 pattern왜곡을 방지하기 위한 Anti Reflective Coating (ARC)이다.

다음으로 9300Å 두께의 PR SR540을 도포하고, 110℃로 bake한 후 248nm의 KrF파장을 이용하는 stepper로 노광을 진행, 110℃로 추가 bake하고, 현상처리를 통해 필요 없는 PR을 제거한다. 마지막으로 120℃의 bake를 처리하여, 최소 선폭을 0.18um 테크놀러지의 0.2마이크로미터로 구현 하였다. Photolithography공정이 완료되면, 실질적인 metal회로를 구성하는 식각 공정이 이루어지는데 본 실험에서 사용된 식각 장치는 ECR type을 이용하였고 식각 조건은 BCl₃ 25ccm, Cl₂ 75 ccm, N₂ 20ccm, 1.9 Pa(압력), 800 W (magnetron power), 18-17-10 amphere (magnetic coil current 조건) 이다. 그림 1은 Metal line 식각 직후 SEM 으로 관찰된 metal의 profile을 나타내었다.

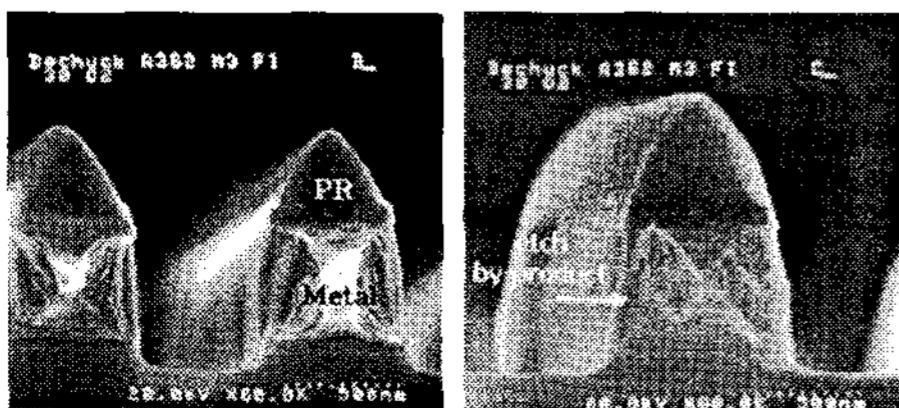


그림 1. Metal 식각 직후 SEM profile

식각 후 P/R strip 장치는 down stream 방식의 plasma source를 이용하였으며 각 step별 조

건과 목적은 다음과 같다.

1st step: 105 Pa, 290 H₂O, 1800 O₂, 45 CF₄, 400 mA, 150 sec

→ metal charge 제거, etch by product 제거, PR 제거

2nd step: 105 Pa, 300 H₂O, 350 mA, 30 sec

→ metal charge 제거

전극 온도: 280℃

마지막으로 P/R 제거 후 세정장치에 사용된 chemical은 A세정이라 불리는 23℃의 NH₄OH + CH₃COOH + H₂O의 혼합액이며, 전체적으로는 PH 4.8의 산(Acid)을 띄고 있다. 세정이 완료된 시료는 300℃의 고온의 stage위에 얹혀 건조시켰다. 세정 완료후의 SEM 사진과 대표적인 부식 형태를 그림 2, 3에 각각 나타내었다.

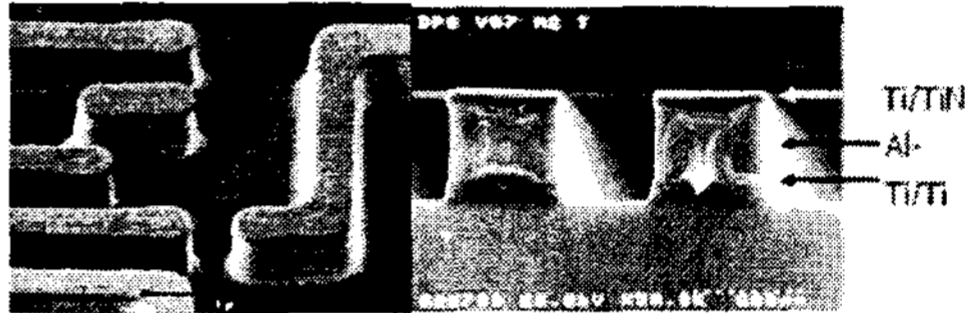


그림 2. 세정 완료후 metal profile

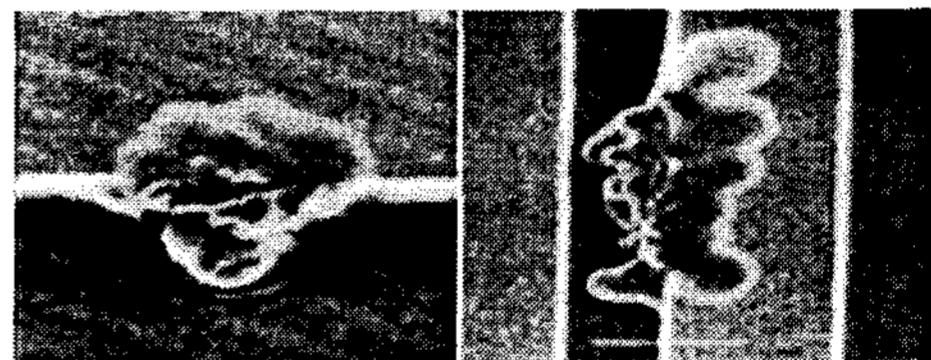


그림 3. 세정 완료후 부식 형상

실험 방법으로는 식각 후 etch by product에 잔존하는 Cl에 의한 Al부식 평가를 위해 PR strip공정에서 각 조건 parameter 변경에 따른 Cl 농도를 PR strip후 비교하였으며, 이를 통해 Cl 농도를 최소화하기 위한 각 parameter별 최적 조건을 도출하고자 하였다.

세정방법에서의 부식개선 평가는 Cl attack형 부식 및 Al-Cu alloy galvanic corrosion을 중심으로 하였으며, 이를 위해 실제 식각 부산물을 제거하는 chemical 뿐만 아니라 DIW 세정 및 후속 wafer dry조건에 따른 영향을 평가하였고 SEM과 KLA2138를 이용하여 그 효과를 검증 하였다.

III. 결과 및 논의

3.1 PR Strip조건에 따른 Cl 농도 변화

PR strip 조건 중 다양한 인자에 대한 Cl 잔류 농도 경향을 그림 4에 나타내었다. 그림에서와 같이 PR Strip공정에서 평가한 다양한 인자 중 Cl 잔류량에 영향을 주는 인자는 전극온도와 H2O처리 조건이다. 전극 온도를 높일수록 Cl농도는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 온도가 높아질수록 식각 부산물과 H2O의 반응이 활성화 되면서 제거효율이 증가하고 결국 그 속에 잔류하는 Cl 농도가 감소하는 것으로 판단된다. 실험 장치 한계상 300℃가 한계이므로 현 장치에서는 270℃ 조건을 사용함이 적절한 것으로 생각된다.

Cl 잔류량은 또한 H2O량이 증가할수록, H2O 처리 시간을 증가할수록 감소경향을 보였다. 이는 고온의 H2O vapor가 PR Strip 및 carbon이 다량 포함된 식각 부산물 제거효율에 촉매 역할을 하기 때문이다. H2O는 100℃에 가까운 고온의 증기(vapor)상태로 분사되기 때문에 단단하게 결합된 PR이나 식각 부산물을 분해하여 제거효율을 높여준다. 따라서, 부산물 내의 Cl 잔류량은 감소하게 된다.

전체적으로 Cl농도를 감소하고자 하는 방향이 H2O vapor량 증가와 처리시간 증가이며, 이는 metal의 charge를 제거하는데 바람직한 방향이므로, W corrosion 제어에 있어서도 효과적인 방향인 것으로 사료된다.

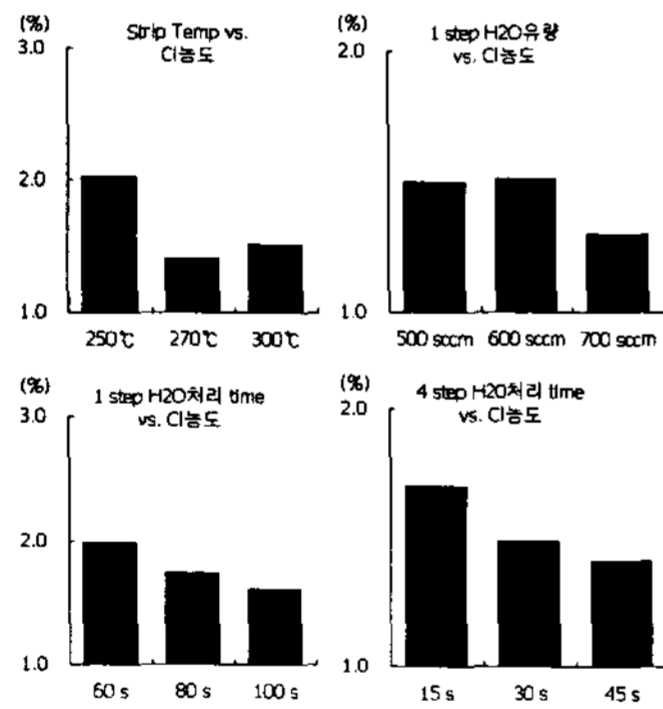


그림 4. PR strip 공정조건에 따른 Cl 농도

3.2 A세정 조건에 따른 부식 영향성 및 그 제어 방향

실질적인 식각 부산물을 제거하는 chemical처리 공정에서 그 처리 시간이 증가할수록 Cl attack형 부식이 급증하는 경향을 보였다. 그림 5는 chemical처리 시간에 따른 부식경향을 KLA에서 측정된 wafer map변화를 보여준다. 이때의 mechanism은 chemical내의 CH3COOH가 해리될 때 나오는 H+와 잔류하고 있는 Cl의 결합, HCl 형성에 의한 영향으로 판단된다. CH3COOH는 부산물내의 Al을 식각 하면서 그 혼합물인 식각

부산물을 제거하게 되는데, 진행 초기에는 반응할 Al이 많아 문제가 없지만, 대부분의 Al이 제거된 후에는 더 이상 반응할 물질이 없게 되자 잔류하고 있는 Cl과 결합하게 되는 것으로 추정 된다. 따라서, chemical처리 시간은 식각 부산물을 제거하는 최소 시간을 설정 하는 게 중요하다 [3-4].

또한 chemical 처리 후 wafer를 H2O로 세정하는데, 이때의 처리 시간이 증가할수록 그림 6과 같이 Al Cu alloy의 corrosion이 급격히 증가하였다. 이는 전해질 내에서 metal alloy내 less noble metal (anode)인 Al로부터 more noble metal (cathode)인 Cu로 galvanic current가 흐르면서 발생하는데, 전해질인 DIW내에 오래 담길수록 부식 발생 환경이 오래 지속되므로 취약해질 수 밖에 없는 것으로 판단된다[5-6].

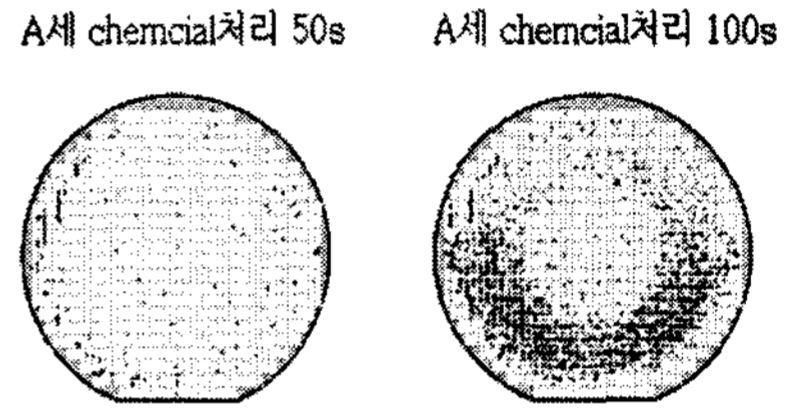


그림 5. A세정 처리 시간에 따른 부식 분포도

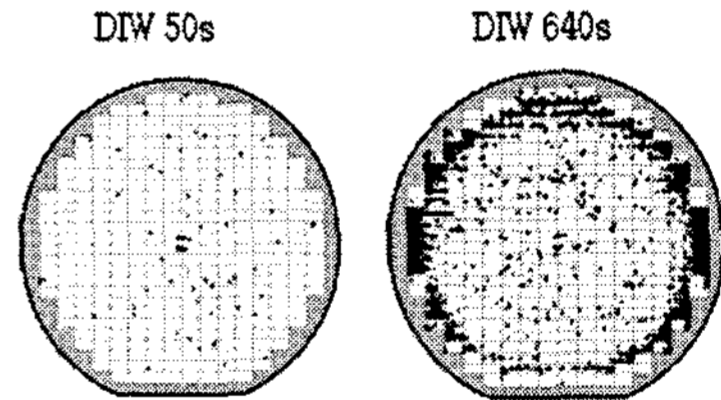


그림 6. A세정후 H2O rinse 처리 시간에 따른 부식 분포도

마지막으로 세정 후 wafer를 건조하는 step으로 처리시간이 길어질수록, bake온도는 상승할수록 표 1과 같이 Cl attack성의 부식발생이 감소한다. 이는 wafer상에 습도의 제거효율을 극대화함으로써 잔류하는 Cl과의 반응을 억제, Cl attack성 부식을 제어하는 방안임을 확인할 수 있었다[7].

표 1. 웨이퍼 건조시간에 따른 부식 발생 정도

웨이퍼 건조 시간(s)	90s	120s
총 진행 웨이퍼	15,950매	4,575매
부식 발생 웨이퍼	275매	0매
발생율(%)	17,241ppm	0ppm

IV. 결 론

본 논문에서는 Metal 식각 후 PR strip 및 후속 세정 공정평가를 통해 최적의 공정조건을 도출하였다. Metal식각 후 PR strip공정에서 H₂O vapor 처리 시간을 늘리거나 그 양을 증가시키면 metal 상에 존재하는 Cl농도는 비례적으로 감소한다. 이는 고온의 H₂O vapor가 PR Strip 및 carbon이 다량 포함된 식각 부산물 제거효율에 촉매 역할을 하기 때문이다. 또한, H₂O vapor는 Metal line에 분포하는 charge를 제거 하는데 효과적이기 때문에 vapor 양이나 처리 시간을 늘리면, Metal line의 galvanic corrosion과 W plug corrosion을 효과적으로 제어 할 수 있다.

참고문헌

- [1] T. M.; Roberge, P.R.; IEEE Trans., 1995, p. 271
- [2] P. Z. Pecht, M.; IEEE Trans., ,2005, p. 268
- [3] Mottine, J.; Reagor, B.; IEEE Trans., 1985, p. 173
- [4] Venugopalan, R.; Justice, T.A.; Lucas, L.C.; Lemons, J.E.; Biomedical Engineering Conf., 1997, p. 481
- [5] Fan, S.K.; McPherson, J.W.; Reliability Physics Symp., 1988, p. 50
- [6] 29th Annual Proceedings., Int., 1991, p. 102
- [7] Abbott, W.H.; Thirty Fifth Meeting of the IEEE Holm Conf., 1989, p. 141