

論文96-33A-12-7

AlCu 플라즈마 식각후 Al 결정입계에서 Al 부식현상

(Al corrosion phenomena on the Al grain boundary after AlCu plasma etching)

金昌日*, 權光虎**, 尹善振***, 金相基***, 白圭夏***,
南基守***

(Chang-Il Kim, Kwang-Ho Kwon, Sun-Jin Yun, Sang-Gi Kim,
Kyu-Ha Baek, and Kee-Soo Nam)

要 著

금속배선을 위한 알루미늄 합금의 식각공정에 일반적으로 Cl-based gas chemistry가 사용되고 있다. Al합금이 Cl-based 가스 플라즈마로 식각된 후, Al합금 위에 잔류하는 chlorine은 공기중에 노출로 H_2O 와 반응하고 Al 부식을 야기한다. 본 연구에서는 Al의 부식현상을 XPS와 SEM으로 조사하였다. Cl-based gas chemistry로 Al합금의 플라즈마 식각후 chlorine은 주로 Al합금의 결정입계에 존재하고, Al합금의 결정입계에서 Al 부식이 크게 발생함을 확인하였다. 잔류하는 chlorine은 SF_6 플라즈마로 생성된 sulfur와 fluorine으로 부동태화(passivation) 되었다. 이러한 부동태화로 인하여 공기 노출에 의하여 야기되는 Al 부식은 감소하였다.

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 H_2O 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 SF_6 plasma. These effects of passivation reduced the Al corrosion due to air exposure.

I. 서 론

집적회로의 제조를 위한 금속배선에는 주로 알루미-

늄이 이용되고 있다. 이러한 금속배선을 위한 알루미늄의 식각공정은 일반적으로 Cl-based gas chemistry에 의해 진행되며, 이는 $AlCl_3$ 의 높은 휘발성(volatility) 때문이다. Cl-based gas chemistry를 이용하여 알루미늄 식각시 문제점은 식각후 시료 표면에 잔류하는 Cl기가 대기중의 수분과 반응하여 HCl 을 형성하고 HCl 에 의해 Al이 부식(corrosion)되는 현상이다.^[1,2,3]

특히 Al-Cu 혹은 Al-Si-Cu 금속은 식각후 부식현상에 취약하다. 이는 금속간의 접촉 전위차에 의해 부식이 가속되고, 식각 표면의 비휘발성 Cu 성분의 증

* 正會員, 安養大學校 電氣工學科

(Dept. of Electrical Eng., Anyang Univ.)

** 正會員, 韓西大學校 電子工學科

(Dept. of Electronic Eng., Hanseo Univ.)

*** 正會員, 韓國電子通信研究所 半導體研究團

(Semiconductor Technology Division, ETRI)

接受日字: 1996年9月17日, 수정완료일: 1996年11月22日

가로 copper chloride가 형성되기 때문이다.^[1,2,3,4]

최근에는 Si와 배선재료인 Al의 상호 반응을 억제하여 금속배선의 신뢰성을 향상시킬 목적으로 고용침 금속(refractory metal)인 TiW, TiN, W, WSi 등을 Al 합금막 상하에 적층하여 형성하는 적층 배선 구조가 널리 이용되고 있다. 그러나 적층 Al 배선구조는 식각제(etchant)인 Cl₂에 의한 부식현상 뿐만아니라 금속막과 Al과의 전위차에 의한 전지효과가 부식의 발생을 가속화므로 부식 문제가 심각하게 대두되고 있다.^[1,3,5,6,7,8]

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 SF₆ 플라즈마 처리 후 금속 표면의 원소 조성을 분석하여 Cl의 결합 상태 변화를 조사하였다. 이를 토대로 Al 부식현상에 미치는 SF₆ 플라즈마의 역할을 규명하고자 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 600 nm의 TEOS막을 증착하였다. TEOS막을 증착 시킨후 Varian 3180 스퍼터링 시스템을 사용하여 상온, 6 mTorr 분위기 하에서 Al-1%Cu 타겟(target)을 사용하여 800 nm 두께의 Al-Cu(1%)막을 스퍼터링(sputtering)하여 시료를 제작하였다.

AlCu막의 식각은 Balzers SWE 654 식각장비를 이용하여 1.97 watts/cm²의 RF power density, 600 mTorr의 반응로 압력을에서 He : CHF₃ : Cl₂ : SiCl₄ = 200 : 5 : 9 : 116 sccm의 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 50 sccm의 SF₆ 가스로 반응로의 압력을 100, 200 및 300 mTorr에서 30 sec동안 플라즈마 처리하였다. AlCu막의 식각후 및 SF₆ 플라즈마 처리후 부식 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. 이때 시료는 경과시간에 따른 부식 발생 현상을 파악하기 위하여 식각후 및 SF₆ 플라즈마 처리후 동일하게 10분정도 지난후 분석을 수행하였다. 에너지원으로는 250 watts의 Mg K_a (1253.6 eV) 방사(radiation)를 사용하였으며, 시료의 표면조성분석을 위한 wide scan 분석은 pass energy (Ep)를 100 eV로, 검출된 원소의 화학적 결합 상태 분석을 위한 narrow scan 분석은 Ep=20 eV로 수행하였다.

III. 결과 및 고찰

AlCu박막을 플라즈마 식각후 표면에 존재하는 원소의 변화량을 조사하기 위하여 각 원소의 atomic %를 추출하여 그림 1에 나타내었다. SF₆ 플라즈마 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 노출에 의해 형성되는 O의 검출량이 감소하는 것으로부터 SF₆ 처리에 의해 Al과 대기의 접촉을 방해하는 부동태층(passivation layer)이 존재함을 알 수 있다. SF₆ 처리 압력이 증가 할수록 검출되는 산소의 양이 적은 것은 AlCu막이 산소와 결합하기 어려워짐을 의미한다.

그림 1에 나타난 원소의 변화 원인을 조사하기 위하여 XPS narrow scan 분석을 수행하였다. 그림 2는 AlCu박막의 주요 구성 원소인 Al 2p 광전 스펙트럼(photoelectron spectra)을 나타낸 것이다. 그림 2의 (a)는 as received 시료에서 추출한 Al 2p narrow scan 스펙트럼이며, (b) 및 (c)는 SF₆ 처리 압력에 따른 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 2의 (a)를 살펴보면 뚜렷한 두 개의 피크(peak)를 확인할 수 있으며, XPS 분석에서 elemental Al, Al₂O₃ 및 AlF₃ 결합에 의해 형성된 것으로 판단된다. 이들은 elemental Al은 72.7 eV에서 피크가 검출된다. 또한 74.1 및 74.5 eV에서 Al-O 및 Al-Cl 결합이 검출되지만 이들 결합의 구분이 어렵기 때문에 두 종류의 결합이 혼재되어 있는 것으로 예상된다.

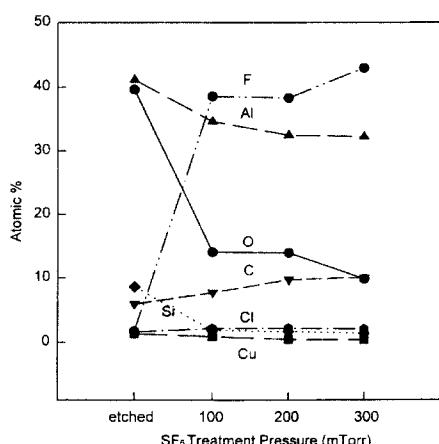


그림 1. 식각된 AlCu막의 SF₆ 처리 조건에 따른 atomic % 변화

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

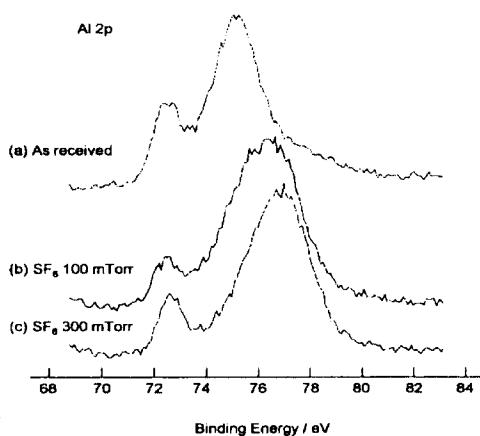


그림 2. 식각된 AlCu막의 SF₆ 처리 조건에 따른 Al 2p narrow scan spectra

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

그림 1에서 확인한 바와 같이 Cl 원소의 atomic %가 2% 내외로 존재하기 때문에 이들 결합 중에서 주로 Al-O 결합에 기인하는 것으로 판단된다. 또한 Al-F의 결합은 76.1 eV에서 검출되기 때문에 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 형성될 것으로 예측할 수 있다. 그러나 이와같이 형성된 AlCl₃ 및 AlF₃ 반응물

은 각각 100 °C 및 1,238 °C에서 1 mmHg의 증기압을 나타내어, AlCl₃의 경우에는 상대적으로 높은 증기압을 나타내어 쉽게 제거되는 반면에 AlF₃의 경우에는 용이하게 반응하지만 증기압이 낮아 반응 생성물을 쉽게 제거되지 않을 것으로 예상된다. 따라서 식각된 시료의 표면에서 상당량의 Al-F 결합이 검출되는 것으로 판단된다. 이상의 결과로 부터 식각된 AlCu 박막의 표면에 elemental Al, Al-O 및 Al-F 결합이 존재하고, 극히 미량의 Al-Cl 결합이 존재함을 알 수 있다. 그림 2의 (a)를 (b), (c) 등과 비교하면, 높은 결합 에너지에서 검출되는 피이크가 크게 넓어지고(broadening), elemental Al보다 약 2 eV 정도 큰 결합 에너지에서 검출되는 피이크가 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. 한편 피이크 넓어짐(peak broadening)은 elemental Al의 결합 에너지보다 약 4 eV 큰 결합 에너지를 갖는 결합의 양이 크게 증가된 결과임을 말해 준다. Elemental Al의 결합 에너지 보다 약 4 eV 정도 큰 결합 에너지를 갖는 결합은 Al-F 결합임을 알 수 있고 이는 SF₆ 플라즈마 처리에 의해 F 1s의 atomic %가 크게 증가된 사실과 일치한다.

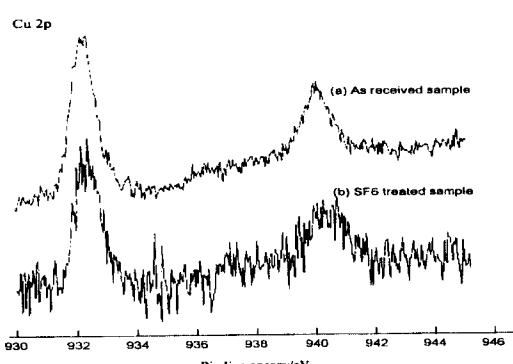


그림 3. 식각된 AlCu막의 SF₆ 처리 조건에 따른 Cu 2p narrow scan spectra

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

그림 3은 Cu 2p narrow scan 스펙트럼이다. 그림 3으로부터 시료의 표면에서 Cu 2p_{3/2} 및 Cu 2p_{1/2} 피이크를 확인할 수 있다. Cu 2p_{3/2} 피이크는 metallic

Cu, CuCl₂, CuF₂ 및 Cu₂O 상태가 혼재하여 형성된 피이크로 판단된다. 이들 결합의 결합 에너지가 차이가 거의 없기 때문에 이들의 피이크를 분리하는 것은 불가능하다. 한편 SF₆ 플라즈마 처리 전후의 스펙트럼을 비교해 보면 두 개의 스펙트럼이 일치함을 보여준다. 일반적으로 XPS narrow scan 분석에서 두 개의 스펙트럼이 일치한다는 사실은 두 개의 시료에서 검출된 원소의 결합상태가 변화되지 않음을 의미한다.

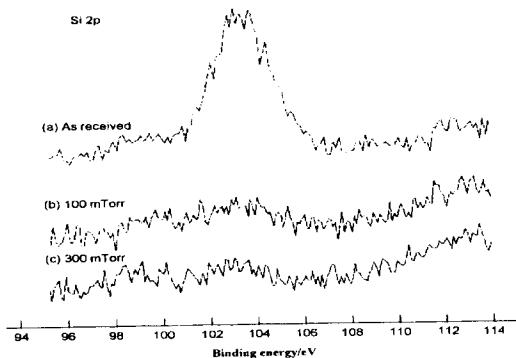


그림 4. 식각된 AlCu막의 SF₆ 처리 조건에 따른 Si 2p narrow scan spectra

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

그림 4는 SF₆ 처리 전후의 시료에서 검출된 Si 2p narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 4의 (a)는 SF₆ 처리전의 Si 2p 스펙트럼이고 (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 피이크가 크게 감소하였음을 알 수 있다. 이는 SF₆ 플라즈마에 의해 형성된 F 래디칼(radical)이 실리콘과 반응하여 SiF₄의 형태로 제거되었기 때문으로 해석된다. 한편 그림 4의 (b)와 (c)에 나타난 피이크를 비교해보면 거의 변화가 없다. 또한 그림 1에 나타난 바와같이 SF₆ 처리 압력이 변화되어도 Si의 atomic %는 미량이 나타나고 거의 변화되지 않았다. 이는 시료가 SF₆ 플라즈마에 노출됨에 따라 Si는 거의 세거되어 미량으로 존재하며 SF₆ 플라즈마 처리 압력이 변화되어도 Si의 결합 상태는 거의 변화가 없음을 말해준다.

SF₆ 플라즈마 처리 압력이 변화에 따른 실리콘의 식각정도를 확인하기 위하여 SF₆ 플라즈마에 의한 다결정 실리콘의 식각속도의 변화를 그림 5에 나타내었다.

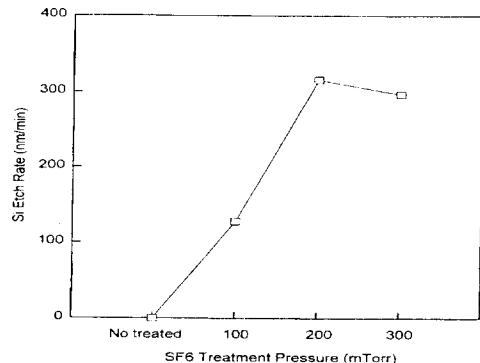
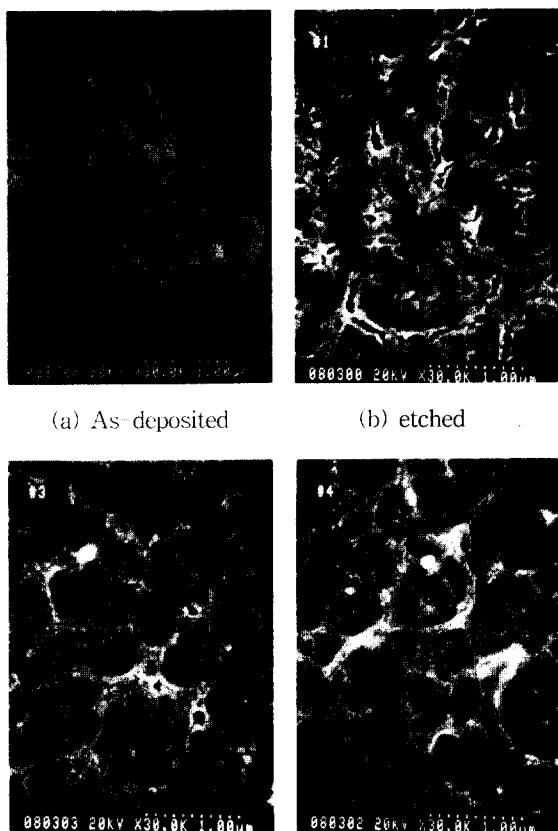


그림 5. 식각된 AlCu막의 SF₆ 처리조건에 따른 다결정 실리콘의 식각속도

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

그림 5로 부터 SF₆ 플라즈마 압력이 증가될수록 Si의 식각속도는 증가함을 알 수 있다. SF₆ 플라즈마 압력이 증가될수록 실리콘의 식각속도는 증가한다는 사실은 SF₆ 처리 압력이 증가함에 따라 더 많은 실리콘이 제거됨을 의미한다. 따라서 SF₆ 플라즈마에 의해 더 많은 실리콘이 제거될 수 있을 것으로 예측되지만 시료에서 검출되는 실리콘의 양은 거의 변화가 없었다. 이는 SF₆ 플라즈마에 시료가 노출됨에 따라 시료의 표면에 노출되어 있는 실리콘의 경우에는 플라즈마 내에 형성된 F 래디컬에 의해 SiF₄의 형태로 제거되지만 결정입계에 침투되어 있던 미량의 실리콘은 F 래디컬과 반응이 용이하지 않기 때문에 실리콘이 효과적으로 제거되지 않는 것으로 해석할 수 있다. 따라서 SF₆ 플라즈마 처리 압력이 변화함에 따라 실리콘의 식각속도는 변화하는데도 시료에서 검출되는 실리콘의 양 및 실리콘의 결합상태는 거의 변화되지 않은 것으로 판단된다. 그림 6은 SF₆ 플라즈마 처리 압력에 따른 AlCu막의 표면 변화를 SEM으로 관찰한 것이다. 그림 6에서 부터 SF₆ 플라즈마 처리 압력이 변화함에 따라 AlCu 막의 결정입계의 부식 상태가 크게 변화됨을 보여준다. 한편 그림 2를 살펴보면 SF₆ 플라즈마 처리 압력이 변화하여도 Cl atomic %가 거의 변화가 없으며, Cl 2p narrow scan 분석 결과에서도 거의 동일한 피이크 모양(peak shape)을 보였다. 이로 부터 SF₆ 플라즈마 처리에 의해 Cl의 결합상태가 변화되지 않음을 의미한다. 이는 시료에서 검출되는 chlorine은 거의 대부분 결정입계에 침투되어 있는 것으로 판단된다. 결정입계 이외의 부위에 존재하는 Cl은 AlCl₃의 증기압이 높아

쉽게 표면에서 이탈되는 반면에 결정입계에 침투한 Cl은 쉽게 표면에서 이탈되지 않기 때문으로 판단된다. 따라서 SF₆ 플라즈마에 노출되어도 거의 영향을 받지 않고 존재하게 된다.



(c) SF₆ treated 100 mTorr (d) SF₆ treated 300 mTorr

그림 6. 식각된 AlCu막의 SF₆ 처리 조건에 따른 표면 SEM 상

Fig. 6. SEM image of surface with SF₆ treatment condition of etched AlCu films.

이에 따라 그림 6의 SEM상에서 확인할 수 있는 바와 같이 Cl에 의한 부식은 대부분 결정입계에서 집중적으로 일어나는 것으로 해석된다. 이는 AlCu 금속의 결정입계 영역이 에너지적으로 보다 불안정한 결정구조를 가지므로 Cl이 혼입(incorporate)되어 SF₆ 플라즈마에 의한 후처리 후에도 완전히 제거되지 않고 잔존하는 것으로 보인다. 이후 시료가 대기애 노출됨에 따라 결정입계에 존재해 있던 Cl이 대기중의 H₂O와 반응하여 부식이 진행되는 것으로 판단된다. 또한 Cl 2p narrow scan 스펙트럼을 살펴보면 SF₆ 처리 압력이 100 mTorr와 300 mTorr에서 거의 동일한 피크 모양을

확인 할 수 있다. 이는 300 mTorr에서 부식은 억제됨에도 불구하고 Cl의 결합상태는 변화가 없는 것으로 판단된다. 이러한 현상은 표면에 존재하는 Cl기가 F기로 치환되지 않고 fluorine 혹은 sulfur에 의해 결정입계가 부동태화되어 있음을 의미한다. 이는 300 mTorr에서 SF₆ 플라즈마 처리된 시료에서도 Cl atomic %는 변화가 없는데도 부식현상이 억제되는 사실과 일치한다.

IV. 결 론

본 연구에서는 chlorine-based gas chemistry를 이용하여 Al합금(alloy)막을 식각하는 경우 발생되는 부식현상을 XPS 및 SEM을 이용하여 조사하였다. Al 합금막의 식각후, Al 부식의 원인이 되는 Cl기는 주로 Al합금의 결정입계에 잔류하며, 그 결과 Al 부식은 결정입계에서 집중적으로 일어남을 확인하였다. 이는 AlCu 금속의 결정입계 영역이 에너지적으로 보다 불안정한 결정구조를 가지므로 Cl이 혼입되어 SF₆ 플라즈마에 의한 후처리 후에도 완전히 제거되지 않고 잔존하는 것으로 보인다. 또한 SF₆ 플라즈마 처리 공정의 압력을 증가함에 따라 부식현상이 현저하게 감소되었다. 이러한 부식현상의 감소는 식각후 시료의 결정입계에 존재하는 Cl기가 F기로 치환되어 나타난 현상이 아니라 Cl기가 fluorine 혹은 sulfur에 의해 부동태화된 결과임을 확인하였다.

※ 본 논문은 한국전자통신연구소에서 수행하는 1996년도 반도체관련 “공용 Foundry 기술사업”중 “ASIC 소자기술개발” 위탁과제 연구비에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

- [1] 梶原 等, "Barrier metal 構造 RIE 後の after-corrosion", 月刊 Semiconductor World, pp.101-106, Apr. 1989.
- [2] J. E. Spencer, "Management of AlCl₃ in plasma etching aluminum and its alloys", Solid State Technology, pp.203-207, Apr. 1984.
- [3] J. C. Schwartz et al., "Reactive ion etching of copper films", J. Electrochem. Soc.,

- Vol.130, No.8, pp.1777-1779, Aug. 1983.
- [4] W. Y. Lee et al., "Reactive ion etching induced corrosion of Al and Al-Cu films", J. Appl. Phys., Vol. 52, No.4, pp.2994-2999, Apr. 1981.
- [5] 上出 等, "Al after-corrosionの新たな発生要因とその抑制 process", 月刊 Semiconductor World, pp.62-66, Nov. 1991.
- [6] 今井 等, "Al dry etching 後の腐食抑制 process", 月刊 Semiconductor World, pp.26-29, Feb. 1993.
- [7] 塚田勉, "各種 Al 合金膜の etching 技術", 月刊 Semiconductor World, pp.131-136, Oct. 1989.
- [8] Y. Horike et al., "Aluminum reactive ion etching employing CCl_4+Cl_2 mixture", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.21, No.10, pp.1412-1420, Oct. 1994.

저자 소개



金 昌 日(正会員)

1960년 7월 13일생. 1984년 2월 중앙대학교 공대 전기공학과 졸업(공학사). 1986년 2월 중앙대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1993년 2월 중앙대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1993년 11월-1995년 2월 한국전자통신연구소 반도체연구단 Post-Doc. 1995년 3월-현재 안양대학교 전기공학과 전임강사. 주관심 분야는 반도체 재료 및 공정, 식각 표면반응 및 mechanism, 금속배선 재료 및 고유전율 재료 등임.



尹 善 倪(正会員)

1959년 10월 22일생. 1982년 2월 부산대학교 화학과 졸업(이학사). 1987년 2월 한국과학기술원 화학과 졸업(이학박사). 1987년 2월-현재 한국전자통신연구소 반도체연구단 책임연구원. 주관심 분야는 반도체 재료의 표면현상, 전계발광 디스플레이 소자 및 재료등임.



白 圭 夏(正会員)

1961년 3월생. 1983년 연세대학교 물리학과 졸업(이학사). 1983년 3월-현재 한국전자통신연구소 반도체연구단 단위공정연구실 선임연구원. 주관심 분야는 반도체 MOS소자 설계 및 제작 등임.



權 光 虎(正会員)

1959년 6월 18일생. 1985년 2월 고려대학교 공대 전기공학과 졸업(공학사). 1987년 2월 고려대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학석사). 1993년 2월 고려대학교 대학원 전기공학과 졸업(공학박사). 1987년-1995년 2월 한국전자통신연구소 반도체연구단 선임연구원. 1995년 3월-현재 한서대학교 전자공학과 전임강사. 주관심 분야는 식각 mechanism, 표면 반응, 플라즈마 physics, 반도체 공정 등임.



金 相 基(正会員)

1957년 1월 2일생. 1981년 영남대학교 대학원 물리학과 졸업(이학석사). 1996년 8월 영남대학교 대학원 물리학과 졸업(이학박사). 1981년 7월-현재 한국전자통신연구소 반도체 연구단 단위공정연구실 책임기술원. 주관심 분야는 SiGe/Si 이중접합 특성, 반도체 재료의 물성, 플라즈마 식각 기술 등임.



南 基 守(正会員)

1952년 4월 11일생. 1974년 2월 경북대학교 문리대 물리학과 졸업(이학사). 1986년 2월 한국과학기술원 물리학과 졸업(이학석사). 1993년 9월 한국과학기술원 물리학과 졸업(이학박사). 1986년 7월-1987년 6월 동경대 전자공학과 연구원. 1979년 6월-현재 한국전자통신연구소 반도체연구단 주문형반도체연구부장(책임연구원). 주관심 분야는 TFT LCD, 반도체 소자 제작 및 RF, Power IC 등임.