

# Al 합금의 반응성 이온 식각후 표면 특성 연구

김창일,\* 권광호\*\*

안양대학교 전기공학과\* 한서대학교 전자공학과\*\*

## A Study on the Surface Properties of Al Alloys after Reactive Ion Etching

Chang-Il Kim,\* Kwang-Ho Kwon,\*\* Hyung-Ho Park,\*\*\*

Dept. of Electrical Eng., Anyang Univ.,\* Dept. of Electronics Eng., Hanseo Univ.,\*\*

Dept. of Ceramic Eng., Yonsei Univ.\*\*\*

### Abstract

The surface properties after plasma etching of Al(Si, Cu) solutions using the chemistries of chlorinated and fluorinated gases with varying the etching time have been investigated using X-ray Photoelectron Spectroscopy. Impurities of C, Cl, F and O etc are observed on the etched Al(Si, Cu) films.

After 95% etching, aluminum and silicon show metallic states and oxidized (partially chlorinated) states, copper shows Cu metallic states and Cu-Cl(x<1) bonds. The core level Cu 2p peaks show broadening of the peaks with increasing the etching time from a pure Cu state and shake-up satellite structure with only 110% etched sample. From these results and the changes of Cu LMM auger peaks, it is found that Cu forms CuCl<sub>x</sub> (x<1) chlorinated compound after 90% and 95% etching, and CuCl<sub>x</sub> (1<x<2) after 110% etching. At the same times, aluminum shows Al-Cl and Al-F bonds and silicon show only Si-O bonds after 110% etching.

### 1. 서 론

VLSI급 집적회로를 구현하기 위한 금속배선공정은 서로 다른 금속막을 적층하여 사용하는 다층배선구조를 이용하고 있다. 이러한 금속배선재료는 전기전도도가 우수하고 하부 물질과의 접착성(adhesion)이 양호하여야 한다. 따라서 Al이 비저항이 낮고(2.7μΩ-cm), SiO<sub>2</sub> 및 Si와의 접착성(adhesion)이 양호하기 때문에 금속배선 재료로서 가장 많이 사용되고 있다. 그러나 Al은 용점이 낮고(660°C), Si와 공융(eutectic) 온도가 낮으며(577°C), 400°C이하의 낮은 온도에서도 hillocks 현상을 나타내고, 집적회로의 설계 규칙이 감소됨에 따라 junction spiking과 electromigration 현상이 발생하며, 부식에 대한 저항이 약한 단점이 있다.<sup>[1-3]</sup>

Junction spiking 현상을 억제하기 위하여 Si를 Al내에 첨가하고, electromigration현상을 억제하기 위하여 TiW 혹은 TiN

barrier metal을 이용한 다층 구조가 제안되어 사용되어 왔다. 그러나 TiW 혹은 TiN등의 barrier metal의 사용은 barrier metal과 금속막 하부에 존재하는 산화막과의 선택비가 낮은 단점을 갖고 있다. 이러한 문제점은 별도의 barrier metal을 사용하지 않고, Al막내에 Cu를 첨가하여 극복되었다. 따라서 Al에 Si 및 Cu등을 첨가하는 Al-Si-Cu 고용체가 VLSI급 집적회로의 배선구조에 주로 사용되고 있다.<sup>[1-4]</sup>

한편 Cu는 낮은 비저항(1.67μΩ-cm)과 고 용점(melting point: 1,083°C)으로 인하여 차세대 배선재료로서 각광을 받고 있으나 증기압이 높은 Cu 할로겐 화합물을 형성하기가 용이하지 못하기 때문에 아직 반도체 제조공정에 적용할 수 있는 Cu 식각공정은 개발되지 않은 상태이다.<sup>[5-6]</sup>

따라서 본 연구에서는 Al(Si, Cu)막을 가스 플라즈마내에서 식각하는 경우, Al(Si, Cu)표면에서 일어나는 반응을 조사하고, 이들이 식각되는 과정을 관찰하였으며, 특히 Cu 식각에 관한 연구의 전단계로서 할로겐 가스 플라즈마와 Cu의 표면반응을 규명하고자 하였다.

### 2. 실험

0.85-1.15Ω.cm의 비저항을 갖는 p-type Si wafer를 1 : 4의 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 및 10 : 1의 H<sub>2</sub>O : HF 용액과 D.I. water로 세척한 후 420°C에서 SiH<sub>4</sub> 및 O<sub>2</sub> 가스를 사용한 저압화학증착법(LPCVD)으로 SiO<sub>2</sub>막을 600nm 증착시켰다. 산화막을 증착시킨 후 Varian 3180 sputtering system을 사용하여 상온, 6mTorr분위기하에서 AlSi(1%)Cu(0.5%) target을 사용하여 금속막을 1,000nm증착시켰다. 이후 금속막을 Balzers SWE 654 식각장비를 이용하여 박막 두께의 90, 95 및 110% 플라즈마 식각하였다. 식각은 1.97watts/cm<sup>2</sup> RF power density, 600mTorr의 반응 압력하에서 He : CHF<sub>3</sub> : Cl<sub>2</sub> : SiCl<sub>4</sub> = 200 : 5 : 9 : 116sccm의 조건하에서 수행되었으며, 이때 하부전극의 온도는 20°C이었다. Optical endpoint detector와 α-step을 이용하여 식각속도로 부터 식각시간을 결정하였다.

식각 전 후의 시료의 표면 조성 및 화학적 결합상태 분석은

VG Scientific사의 ESCALAB 200R X-선 광전자 분광기(XPS)로 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

그림 1은 95% 식각된 시료의 wide scan survey 결과를 나타내었다. 그림 1에서 Al, Si, Cu, Cl, O, F 및 C 등의 원소가 검출됨을 알 수 있다. 이러한 원소들은 검출되는 상대적인 강도의 차이가 있지만 90%, 110% 식각한 시료 모두에서 동일하게 관찰되었다. 한편 플라즈마 식각을 수행하지 않은 Al(Si, Cu) 막의 wide scan analysis에서는 Al, O, C만이 검출되었다. 가스 플라즈마에 노출되지 않은 시료에서 Si, Cu가 검출되지 않은 것은 Al(Si, Cu) 막에 고용되어 있는 Si 및 Cu의 양이 각각 1% 및 0.5%로 XPS의 검출 한계이하로 존재하기 때문이다. 따라서 식각후 Cl, F, Si 및 Cu의 관찰은 Cl 및 F는 가스 플라즈마에서 기인하는 원소이며, 기판 산화막에서 검출되는 Si 및 Cu는 Al(Si, Cu) 막의 식각과정동안 Al과 식각속도의 차이에 의하여 Al에 비하여 상대적으로 식각반응이 느리게 진행되어 식각 표면에 잔류물의 형태로 남기 때문이다.

그림 2에 110% 식각후 표면에서 관찰되는 Al 2p 피이크의 narrow scan spectra의 deconvolution 결과를 나타내었다. 그림 2에서 Al은 75 eV에서 Al-Cl 혹은 Al-O 결합, 77.5 eV에서 Al-F의 결합에 해당하는 피이크를 나타내었다. Al-Cl과 Al-O는 각각  $AlCl_3$  및  $Al_2O_3$ 에서 관찰되는 결합상태로 0.2 eV 이내의 chemical shift를 나타내기 때문에 Al 2p 피이크의 관찰만으로는 그 화학적 결합상태를 판단할 수 없다. 한편 77.5 eV에서 나타나는 Al-F 결합에서는 Cu 3p3 피이크가 존재되어 있는 것으로 판단된다.

그림 3에 110% 식각후 표면에서 관찰되는 Cu 2p3 피이크의 narrow scan spectra의 deconvolution 결과를 나타내었다. 그림 3에 나타난 Cu 2p3의 경우 2가지 이상의 Cu 결합상태를 확인할 수 있으나, 일반적으로 Cu의 경우, 산화상태가 2미만인 경우(metallic Cu,  $Cu_2O$ ,  $CuCl$  등) Cu 2p3의 광전자 피이크는 932.5 eV에서 거의 동일하게 관찰되어 bonding states의 구분이 어려우나, 산화상태가 2인 경우( $CuO$ ,  $CuCl_2$ ,  $CuF_2$  등) 각각 933.6, 934.5 및 936 eV에서 Cu 2p3 피이크가 관찰되어 chemical shift에 따른 bonding states의 구분이 가능하다. 또한 satellite peak을 수반하므로 산화상태의 판별이 가능하며 이러한 satellite peak은 110% 식각된 시료에서 뚜렷이 검출되었다. 따라서 본 deconvolution 결과에서 110% 식각후 잔류 Cu는 934 eV 근처에서 나타나는  $CuO$ ,  $CuCl_2$  결합과 936 eV에서 나타나는  $CuF_2$ 가 존재되어 있는 상태임을 알 수 있다.

그림 4에 80% 식각후 Si 2p(c) 피이크의 narrow scan spectra의 deconvolution 결과를 나타내었다. 그림 4의 80% 식각된 Al(Si, Cu) 막 표면에서 관찰되는 Si 2p 광전자 피이크는 99.6 eV에서 Si-Si 결합에 의한 metallic Si 상태를, 103 eV는 불완전 산화(uncomplete oxidation)에서 기인하는 Si-O 또는

Si-halogen ion(F, Cl)의 부분적 결합에 해당한다. Si의 경우  $SiF_4$  또는  $SiCl_4$  등의 반응물 합성으로 쉽게 기화될 수 있음에도 불구하고, 본 실험에서 사용하는 가스 플라즈마 분위기에서 metallic Si 등의 형태로 잔류하게 됨을 확인할 수 있다.

이상에서 확인한 Al, Cu 및 Si에서의 결합상태를 자세히 규명하기 위하여 그림 5에 110% 및 95% 식각후 O 1s의 narrow scan spectra 변화를 나타내었다. 110% 식각후 관찰되는 O 1s는 전형적인  $SiO_2$ 에서 관찰되는 O-Si 결합으로 532.7 eV의 결합 에너지를 나타내며, 95% 식각시에는 피이크의 반폭 증가가 선명하여 2가지의 chemical bonding states를 나타냄을 알 수 있다. 이는 532.7 eV의 O-Si 결합과 531.7 eV의 O-metal(Al, Cu 등) 결합에 해당하는 피이크의 중첩으로 설명되어 진다. 따라서 110% 식각에서 O-metal 결합이 거의 존재하지 않는 것으로부터 이 상태에서 관찰되는 Cu와 Al은 주로 halogen ion과 결합되어 있는 형태임을 알 수 있고, 95% 식각시 관찰되는 Si, Cu 및 Al은, halogen 결합과 oxygen 결합을 동시에 포함하고 있음을 알 수 있다. 이는 100% 이상의 식각시 metal 박막은 거의 식각이 이루어지고, 잔류하는 metal 성분이 가스 플라즈마 분위기에 노출되어 충분한 표면 반응이 이루어지기 때문인 것으로 사료된다.

그림 6에 Al의 90%, 95% 및 110% 식각후 표면상태에서 얻어지는 narrow scan spectrum을 나타내었다. 그림 6에서 90% 식각된 시료에서 Al 2p의 경우 2개의 peaks를 관찰할 수 있다. 72.5 eV는 Al-Al 결합 에너지에 해당하고, 75 eV는  $Al_2O_3$ 의 결합 조성에서 관찰되는 Al-O 및 Al-Cl 결합에 해당된다. Al-O 결합은 Al(Si, Cu)막의 대기 노출에 따라 형성되는 표면 Al 산화층에 기인하는 것이다. 급속막의 식각이 진행됨에 따라 식각된 Al(Si, Cu) 표면에서는 Al-Al 결합이 상대적으로 감소하고 75 eV 근처의 peak이 상대적으로 증가하였음을 나타낸다. 77.5 eV peak의 상대적 증가는 식각진행에 따른 잔류 Cu의 양의 증가에 의해 77.5 eV의 결합 에너지를 갖는 Cu 3p3 peak의 기여가 증가하기 때문이다. 따라서 77.5 eV에서 검출되는 광전자 피이크는 Al-F 결합 및 Cu 3p3 peak, 75 eV에서 나타나는 peak은 Al-Cl 결합에 해당된다.

그림 7에 Cu의 90%, 95% 및 110% 식각후 표면상태에서 얻어지는 narrow scan spectrum을 나타내었다. 그림 7은 식각 정도에 따른 Cu 2p3 및 Cu 2p1 peaks 변화를 나타낸 것이다. Peaks의 변화를 비교하기 위하여 순수한 Cu에서 얻어지는 peak을 함께 나타내었다. 95% 이하로 식각된 시료에서는 식각이 진행됨에 따라 Cu peaks의 broadening 및 부분적인 chemical shift가 관찰되나, 943 eV 정도에서 satellite peak이 관찰되지 않음에 따라 Cu의 산화상태가 2가 이하임을 알 수 있다. 따라서 90%, 95% 식각동안 Cu는 metallic Cu와  $CuCl_{2-x}$ ,  $CuF_{2-x}$  및  $Cu_2O$  상태가 존재되어 있음을 알 수 있다. 110% 식각된 시료에서는 satellite peak이 분명하게 검출되어 Cu가 +2가의 산화상태로 존재함을 나타내어 준다.

이러한 Cu의 산화상태의 변화는 그림 8에 나타낸 바와 같이 kinetic energy가 915.6 eV의 위치에서 검출되는 Cu LMM Auger line shape으로 부터 알 수 있다. Cu가 halogen ion과 결합할 때 Cu의 산화상태에 따라 Cu LMM Auger line shape는 독특한 형태를 나타내게 된다.<sup>17)</sup> 따라서 이러한 Auger line shape의 비교로 부터 Cu의 산화상태를 구함으로 metallic Cu와 부분산화된 Cu의 상태를 구분할 수 있다.

그림 9는 Si의 90%, 95% 및 110% 식각후 표면상태에서 얻어지는 narrow scan spectrum을 나타내었다. 110% 식각된 시료에서는 전형적인 Si-O 결합에 의한 광전자가 검출되었다. 이는 Al(Si, Cu) 막의 하부에 존재하는 SiO<sub>2</sub>에 기인하는 것으로 판단된다. 이에 비해 95% 식각된 시료에서는 2개의 peaks이 존재함을 알 수 있다. 즉 99.6 eV는 Si-Si 결합, 103 eV는 Si-O(혹은 부분적 halogen ion) 결합에 해당한다. 이는 식각이 완료되지 않은 시료에서 103 eV에서 나타나는 Si 2p peak이 식각이 완료된 하부 SiO<sub>2</sub>에서 관찰되는 Si-O결합의 Si 2p peak에 비해 FWHM(full width at half)이 크게 관찰되는 것으로 부터도 알 수 있는 결과이다.

#### 4. 결 론

Al(Si, Cu) 고용체를 SiCl<sub>4</sub>/He/CHF<sub>3</sub>/Cl<sub>2</sub> 플라즈마를 이용하여 건식식각후 표면조성 및 결합상태를 X-선 광전자 분광기로 관찰하였다.

Al(Si, Cu) 고용체의 식각후 시료의 표면에서는 C, Cl, F 및 O 등의 불순물 원자로 존재함을 알 수 있었으며, 이러한 O, Si, Cl 및 Cu원소는 식각된 시료의 표면에 존재함을 DPXPS에 의해 확인하였다. 95% 식각의 경우 Al은 주로 금속상태 및 Al-Cl 혹은 Al-O, Cu는 Cu-Cl<sub>x</sub> (x<1), Si는 금속상태와 Si-O 혹은 Si-halogen ion결합을 나타냄을 알 수 있었으며, 110% etching의 경우 Al은 Al-Cl 및 Al-F, Cu는 Cu 금속상태 및 Cu-Cl<sub>x</sub> (x<2) 결합을 나타내고 Si는 오직 기관의 결합상태인 Si-O만을 나타냄을 알 수 있었다. 또한 식각에 의해 일부의 Cu는 Cl과 결합되어 제거됨을 알 수 있었다. 이상의 결과는 Al은 Al-Cl 결합형태로 식각중 제거되며 미량으로 포함되어 있는 Cu는 일부는 가스 플라즈마에 의해 제거되나, 식각후 상당량이 제거되지 않고 시료의 표면에서 관찰되어 짐을 알 수 있었다.

#### \* 참고문헌 \*

1. C. K. Hu et al., J. Vac. Sci. Technol., A7 (3) pp. 682-685, 1989.
2. S. I. Dohmae et al., 1990 VMIC Conference, pp. 275-281.
3. T. Suzuki et al., J. Vac. Sci. Technol., B 10 (2), pp. 596-600, 1992.

4. P. E. Riley, J. Electrochem. Soc., Vol. 140, No. 5, pp. 1518-1522, 1993.
5. K. Ohno et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 28, No. 6, pp. L1070-L1072, 1989.
6. M. J. Hampden-Smith et al., MRS Bulletin pp. 39-45, June 1993.
7. W. Sesselmann et al., Surface Science, Vol. 176, pp.67-90, 1986.

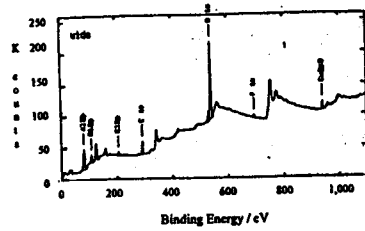


그림 1 95% 식각된 Al(Si, Cu)막의 XPS wide scan 스펙트럼  
Fig. 1 XPS wide scan spectrum of 95% etched Al(Si, Cu) film.

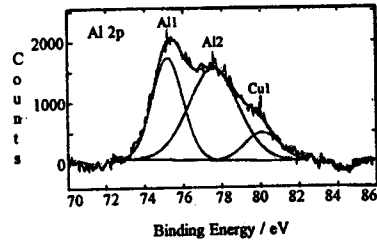


그림 2 Al 2p 피이크의 narrow scan spectra의 deconvolutions  
Fig. 2 Deconvolutions of the narrow scan spectra of Al 2p peak.

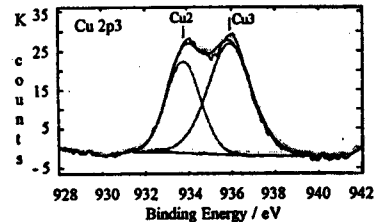


그림 3 Cu 2p3 피이크의 narrow scan spectra의 deconvolutions  
Fig. 3 Deconvolutions of the narrow scan spectra of Cu 2p3 peak.

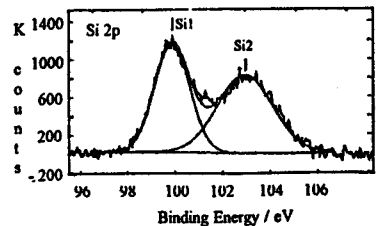


그림 4 Si 2p 피이크의 narrow scan spectra의 deconvolutions  
Fig. 4 Deconvolutions of the narrow scan spectra of Si 2p peak.

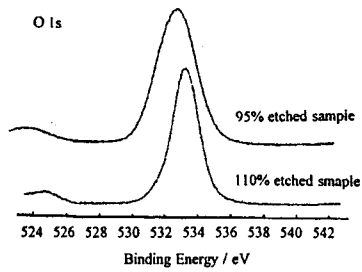


그림 5 식각 시간에 따른 O 1s photoelectron spectra의 변화  
 Fig. 5 Changes of O 1s photoelectron spectra with etching time.

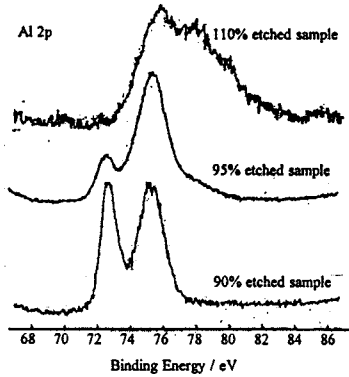


그림 6 식각 시간에 따른 Al 2p의 photoelectron spectra의 변화  
 Fig. 6 Changes of Al 2p photoelectron spectra with etching time.

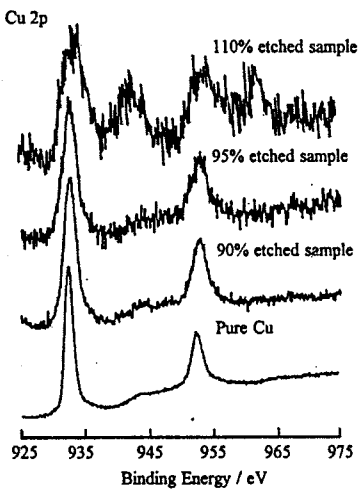


그림 7 식각 시간에 따른 Cu 2p의 photoelectron spectra의 변화  
 Fig. 7 Changes of Cu 2p photoelectron spectra with etching time.

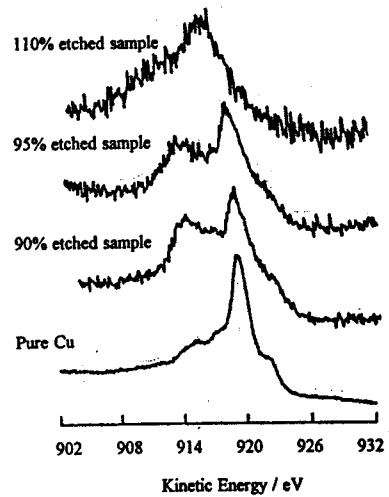


그림 8 식각 시간에 따른 플라즈마 식각후 Cu LMM peaks  
 Fig. 8 Cu LMM peaks after plasma etching with various etching time.

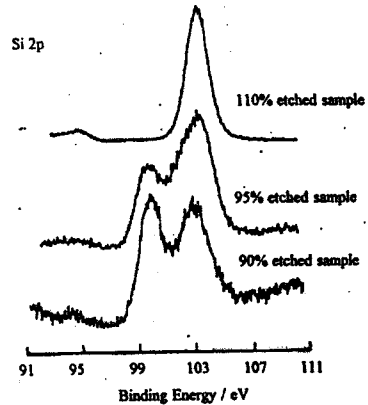


그림 9 식각 시간에 따른 Si 2p의 photoelectron spectra의 변화  
 Fig. 9 Changes of Si 2p photoelectron spectra with etching time.