

Al-Cu막의 플라즈마 식각후 부식 억제에 관한 연구

김현준, 김창일*, 권광호**, 김태형†, 서용진**, 장의구[†]
중앙대학교, 안양대학교*, 한서대학교**, 여주전문대학교†, 대불대학교**

A STUDY ON THE ANTI-CORROSION OF Al-Cu AFTER PLASMA ETCHING

HwanJun Kim, ChangIl Kim*, KwangHo Kwon**, TaeHyong Kim†, YongJin Seo**, EuiGoo Chang
Chung-Ang Univ., An-Yang Univ. *, Han-Seo Univ. **, Yeo-Ju Jr. College†, Dae-Bul Univ. **

Abstract - In this study, the mechanism underlying the corrosion problem have been investigated using X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) and scanning electron microscopy(SEM), AES(Auger electron spectroscopy) In regard to the removal of Al-Cu corrosion, the subsequent treatment of the SF₆ plasma has also been completed. This work evaluated the effects of grain boundary on the AlCu after dry etching and the role of subsequent SF₆ plasma for the removal of AlCu corrosion.

를 한 후, 부식이 억제되는 현상을 관찰하였다.

2. 실험

Boron이 도핑된 비저항 1.15-1.5Ω·cm의 (100) 실리콘에 산화막을 증착한 후 이 위에 Varian 3180 sputtering system을 이용하여 800nm 두께의 Al(Cu 1%)막을 100 °C, 반응로압력 6mTorr 분위기 하에서 증착하였다.

Al(Cu 1%)막의 플라즈마 식각은 Balzers SWE 654 식각장비를 이용하여 SiCl₄/Cl₂/He/CHF₃ 가스플라즈마 하에서 수행하였다.

이때 rf power density는 1.9watts/cm, 기판온도와 반응로벽 온도는 각각 20 °C, 70 °C로 chamber pressure는 600mTorr로 하였다. 잔류한 Cl과 반응하는 부식현상을 관찰하기 위해 Al(Cu 1%)막이 25%가량 남게 식각하고 다른 시료로는 후처리 공정으로 SF₆ 플라즈마 처리를 공기노출없이 같은 반응로안에서 수행하였다. SF₆ 의 flow rate은 50sccm이고 rf power density는 0.39watts/cm로 하였다. 이때 공정압력을 100, 200, 300mTorr로 변화를 주었다. 식각 후 및 SF₆ 플라즈마 처리 후의 부식 발생 현상은 Hitachi SEM으로 관찰하였고 시료의 표면 조성 및 화학적 결합상태분석은 VG Scientific사의 ESCALAB 200R XPS로 수행하였다. 또 부식이 Al에 grain boundary에서 진행되는 원인을 조사하기 위하여 VG Scientific사의 MICROLAB 310-D AES로 수행하였다.

1. 서 론

집적회로의 금속배선에는 주로 Al을 사용하고 있다. AlCl₃이 높은 휘발성을 보이기 때문에 Al의 식각공정은 Cl-based gas chemistry를 이용하여 진행된다.

반도체 디바이스가 집적화되고 선폭이 좁아짐에 따라 식각후 부식현상이 큰 문제로 대두되고 있다.

Dry Etching후 시료표면에 남아있는 Cl이 공기중의 수분과 결합하여 HCl을 형성하고 이로 인하여 부식을 일으킨다. 반도체소자의 설계규칙이 scale down됨에 따라 전류밀도가 증대되어 발생하는 electromigration을 해결하기 위해 첨가한 Cu는 비 휘발성 copper chloride의 형성으로 식각에 어려움을 유발하였다. 이러한 Al alloy와 barrier metal을 이용한 금속배선구조는 이중금속의 접촉전위차에 의해 식각 후 부식현상을 가속시킨다. 본 논문에서는 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy), SEM(scanning electron microscopy)과 AES(Auger electron spectroscopy)를 이용하여 Al-Cu막의 grain boundary에서 발생하는 부식현상을 분석하고 부식억제를 위해 후처리공정으로 SF₆플라즈마 처리

3. 결과 및 고찰

그림1은 식각후와 SF₆ 플라즈마처리 후 Al(Cu 1%)막의 표면변화를 SEM으로 관찰한 것이다.

그림 1(a)의 SF₆ 플라즈마 처리를 하지 않은 시료는 시료 표면의 grain boundary에서 부식현상이 관찰되고 있고 그림 1(b)의 식각후 SF₆ 플라즈마 처리된 시료는 부식이 억제된 것을 알 수 있다.

그림2는 Al(Cu 1%)막을 플라즈마 식각 후 표면에 존재하는 원소의 변화량을 조사하기 위하여 각 원소의 atomic %를 추출하여 나타내었다.

SF₆ 플라즈마 처리에 따라 F원소의 atomic %는 증가한 반면에, O, Si 및 Al원소는 급격히 감소함을 보인다.또한 Cu는 약간 감소하는 경향을 보이지만 Cl및 C의 경우에는 거의 변화가 없음을 알 수 있다. SF₆ 플라즈마 처리 압력이 증가함에 따라 Al(Cu 1%)막의 주요 구성 원소인 Al과 Cu및 O는 점점 감소함을 알 수 있다. SF₆ 플라즈마 처리 후 표면에서 검출되는 O의 원소의 검출량이 적은 것은 Al(Cu 1%)막이 산소와 결합하기 힘들어짐을 의미하고 대기의 노출에 의해 형성되는 O의 검출량의 감소와 표면의 Cl량이 변화하지 않는데도 부식이 억제된 것으로 보아 SF₆ 처리에 의해 대기접촉을 방해하는 passivation layer가 존재함을 알 수 있다.

그림3은 Al 2p의 narrow scan spectrum의 SF₆ 처리 전후의 peak 변화를 나타낸 것이다. SF₆ 플라즈마 처리에 의해서 Al-O 결합이 역시 감소하고 Al-F결합은 압력에 따라 증가해 표면에 AlF₃를 남긴다. 이 Al-F결합이 공기중의 산소와 Al과의 결합을 방해한다고 판단된다.

그림 4는 Al의 deconvolution을 나타낸 것이다. Al의 deconvolution을 분석하면 72.5eV에서 Al-Al결합이 75.1eV에서 Al-O결합이 보이고 76.8eV에서 Al-F₃결합, 78.3eV에서 AlF_x(x>3)결합을 보이는데 F결합은 SF₆ 처리 이후에 나타나는 화학적 결합상태이다.

그림 5는 SF₆ 플라즈마 처리 후의 압력변화에 따른 Cl 2p의 narrow scan spectrum을 나타낸 것이다. 압력에 따라 변화가 없음을 알 수 있고 grain boundary에 결합된 Cl이 SF₆플라즈마 처리에 의해서 거의 제거되지 않고 있음을 알 수 있다.

그림5는 AES point analysis로 300mTorr에서 SF₆ 플라즈마 처리한 시료표면의 grain boundary 영역과 crystalline region의 chlorine(a)와 fluorine(b)의 분포를 나타낸 것이다. grain boundary영역에 Cl이 다량 분포하는 것을 알 수 있고 F역시 grain boundary영역에 주로 분포하며 Cl과 치환되지 않고 passivation에 기여하고 있음을 알 수 있다.

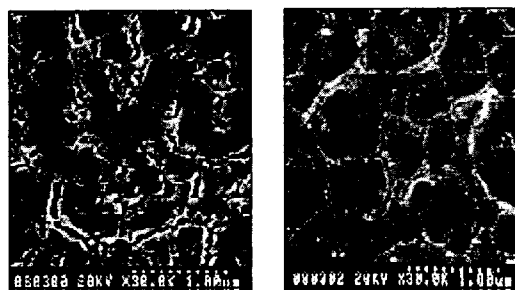
4. 결 론

본 논문에서는 chlorine-based gas chemistry를

이용한 Al alloy막의 식각에서 발생하는 부식현상을 XPS 및 SEM, AES를 이용하여 분석하였다. Al alloy의 식각후 Al 부식의 원인이 되는 Cl기는 식각 후 주로 Al alloy의 grain boundary에 잔류하게 되며 그 결과 Al corrosion은 grain boundary에서 주로 일어남을 확인하였다. 이는 Al(Cu 1%)금속의 grain boundary영역이 에너지적으로 불안정한 결정 구조를 가지므로 Cl과 결합한 뒤 SF₆ 플라즈마 처리 이후에도 완전히 제거되지 않고 잔존하는 것을 알 수있었다. 또한 SF₆ 플라즈마 처리공정의 압력을 증가함에 따라 부식현상이 현저히 감소되었다. 이러한 SF₆ 플라즈마 처리 후에도 chlorine이 감소되지 않음은 grain boundary내의 chlorine이 fluorine에 의해 치환되지 않고 fluorine 혹은 sulfur에 의해 passivation된 결과임을 알 수 있었다.

[참 고 문 헌]

- [1] J. E. Spencer, "Management of AlCl₃ in plasma etching aluminum and its alloys", Solid State Technology, pp203-207, Apr. 1984.
- [2] J. C. Schwartz et al., "Reactive ion etching of copper films", J. Electrochem. Soc. ,Vol.130, No.8, pp1777-1779, Aug. 1983.
- [3] W. Y. Lee et al., "Reactive ion etching induced corrosion of Al and Al-Cu films", J. Appl. Phys., Vol. 52, No.4, pp2994-2999, Apr. 1981.
- [4] 上出 等, "Al after-corrosion의 새로운 發生要因과 그의 抑制 process", 月刊 Semiconductor World, pp62-66, Nov. 1991.



(a)식각

(b)식각 후 SF₆ 처리

그림1. Al(Cu 1%)막의 (a)식각 및 (b)플라즈마 처리한 시료표면의 SEM image

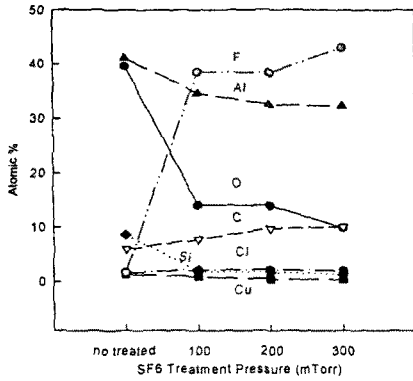


그림2. SF₆ 플라즈마 처리 압력에 따른 atomic %의 변화

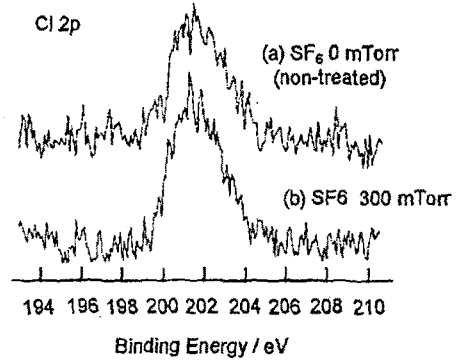


그림5. SF₆ 플라즈마 처리압력에 따른 Cl 2p peak의 narrow scan spectra.

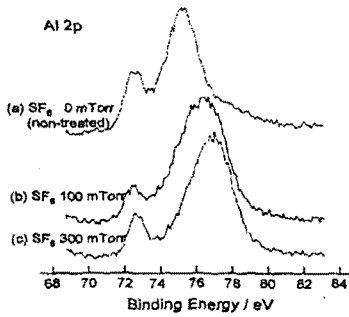
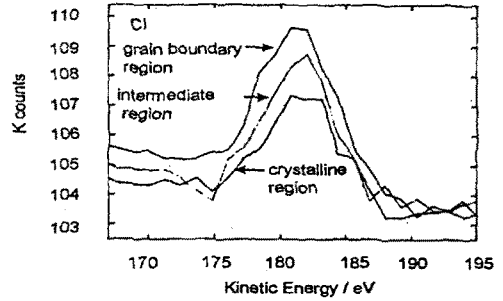


그림3. SF₆ 플라즈마 압력변화에 따른 Al 2p peak의 narrow scan spectra.



(a) chlorine

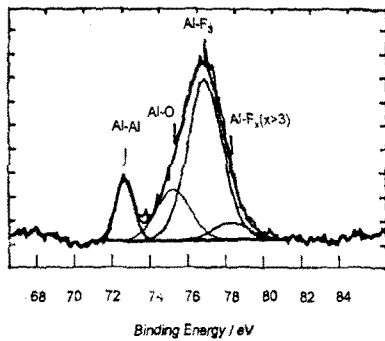
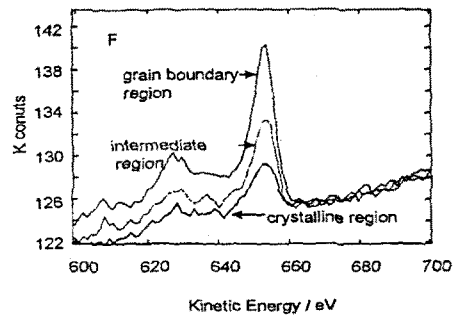


그림4. 300mTorr하에서 SF₆ 플라즈마 처리한 시료의 Al 2p peak spectrum의 deconvolution



(b) fluorine

그림5. 300mTorr의 SF₆ 플라즈마처리된 시료의 AES spectra