

AlCu 배선의 부식방지를 위한 fluorine 가스 처리연구 (A study of the fluorine treatment for the anti-corrosion after plasma etching of AlCu films)

김창일, 서용진*, 권광호**, 김태형***, 장의구

중앙대 전기공학과, *대불대 전기전자공학부, **한서대 전자공학과, ***여주대
전기과

Hwan-Jun Kim, Cheol-In Lee, Hyun-Sik Choi*, Kwang-Ho Kwon**,

Chang-II Kim, and Eui-Goo Chang

Dept. of Electrical Eng., Chungang Univ., *School of Electrical & Electronic,
Daebul Univ., **Dept. of Electronic Eng., Hanseo Univ.*Dept. of Electrical,
Yejoo Technical College,

Abstract

After etching Al-Cu alloy films using $\text{SiCl}_4/\text{Cl}_2/\text{He}/\text{CHF}_3$ plasma, a corrosion phenomenon on the metal surface has been studied with XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) and SEM (Scanning electron microscopy). In Al-Cu alloy system, the corrosion occurs rapidly on the etched surface by residual chlorine atoms. To prevent the corrosion, CHF_3 plasma treatment subsequent to the etch has been carried out. A passivation layer is formed by fluorine-related compounds on the etched Al-Cu surface after CHF_3 and SF_6 treatment, and the layer suppresses effectively the corrosion on the surface as the CHF_3 and SF_6 treatment pressure increases. The corrosion could be suppressed successfully with CHF_3 and SF_6 treatment in the pressure of 300mTorr.

I. 서론

반도체 소자의 집적화가 진행됨에 따라 금속 배선공정에서는 배선편의 미세화, 배선편의 박막화가 진행되고 있다. 이에 따라 알루미늄 식각기술 개발을 저해하는 Al 합금막의 식각후 부식 현상이 또 다른 문제점으로 대두되고 있다. 일반적으로 Al 합금막 식각후 발생하는 부식 현상은 식각후 시료 표면에 잔류하는 Cl기와 웨이퍼의 대기 노출에 기인하여 대기중의 수분이 반응하여 HCl을 형성하고, 다시 알루미늄과 반응하여 발생

하는 현상이다.^[1,2,3,4]

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]

최근에는 Si와 배선재료인 Al의 상호 용해 반응을 억제하여 금속배선의 신뢰성을 향상시킬 목적으로 고용점 금속(refractory metal)을 Al 합금막 상하에 적층하여 형성하는 적층 배선구조가 널리 이용되고 있다. 그러나 적층 Al 배선구조는

식각제(etchant)인 Cl_2 에 의한 부식현상 뿐만 아니라 금속막과 Al과의 전위차에 의한 전지효과가 부식의 발생을 가속하므로 부식 문제가 심각하게 대두되고 있다.^[1,2,3,4,5,6]

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 CHF_3 와 SF_6 플라즈마 처리후 금속 표면의 원소의 조성을 분석하여 C의 결합상태 변화를 조사하였다. 이를 토대로 Al 부식현상에 미치는 CHF_3 와 SF_6 플라즈마의 역할을 규명하고자 하였다. AlCu막의 표면 위에 존재하는 passivation 막을 TEM(Transmission electron microscopy)으로 확인하고자 하였다.

II. 실험

본 실험을 위하여 1~30 $\Omega\cdot\text{cm}$ 의 비저항을 갖는 p형, 5인치 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하였고, 기판을 1 : 4의 H_2SO_4 : H_2O_2 및 10 : 1의 H_2O : HF 용액과 탈이온수(De ionized water)로 세척한 후 420 $^\circ\text{C}$ 에서 SiH_4 및 O_2 가스를 사용한 저압화학증착법(LPCVD)으로 100 nm의 TEOS막을 증착하였다. TEOS막을 증착시킨후 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/cm^2 의 RF power density, 600 mTorr의 반응로 압력에서 He : CHF_3 : Cl_2 : SiCl_4 = 200 : 5 : 9 : 116 sccm의 가스 플라즈마 하에서 수행되었으며, 이때 반응로 벽(wall)의 온도는 70 $^\circ\text{C}$ 이고, 하부전극의 온도는 20 $^\circ\text{C}$ 이었다.

AlCu막의 식각후 웨이퍼 표면에 잔류하는 Cl기를 제거하기 위하여 동일 반응로에서 50 sccm의 CHF_3 와 SF_6 가스로 반응로의 압력을 100, 200 및 300 mTorr에서 30 sec동안 플라즈마 처리하였다. AlCu막의 CHF_3 와 SF_6 플라즈마 처리후 부식 발생 현상을 SEM으로 관찰하였다. 식각 전후 및 CHF_3 와 SF_6 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 CHF_3 와 SF_6 플라즈마 처리후 동일하게 10분정도 지난후 분석을 수행하였다. 에너지원으로는 250 watts의 Mg K α

(1253.6 eV) radiation을 사용하였으며, 시료의 표면 조성 분석을 위한 wide scan 분석은 pass energy (E_p)를 100 eV로, 검출된 원소의 화학적 결합상태 분석을 위한 narrow scan 분석은 pass energy (E_p)를 20 eV로 수행하였다.

III. 결과 및 고찰

그림 1은 각 시료의 (가) CHF_3 와 (나) SF_6 식각후 플라즈마 처리 압력 변화에 따른 시료 표면의 atomic % 변화를 그래프로 나타낸 것이다. 그림 1 (가)는 CHF_3 plasma 처리에 따라 F 원소의 atomic %는 급격하게 증가한 반면 Al과 O 원소는 급격히 감소하고, 또한 Cu, Cl 및 Si 원소는 약간 감소하는 경향을 보이지만 C의 경우에는 빠른 증가를 보이고 있다. 그림 1 (나)는 SF_6 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. AlCu막의 주요 구성원소인 Al과 Cu 및 대기 노출에 따른 O의 경우에는 CHF_3 처리 압력이 증가함에 따라 반응로의 플라즈마 내에 F radical이 증가하여 Al과 반응하여 형성되는 AlF_3 의 결합을 형성하는데, 이 생성물의 vapor pressure가 극히 낮아 쉽게 이탈되지 못하고 표면에 잔류하여 passivation 역할을 하여 Al과 대기와 접촉을 방해하기 때문으로 판단된다.

그림 2는 식각된 AlCu막의 (가) CHF_3 와 (나) SF_6 플라즈마 처리 압력 변화에 따른 Al 2p photoelectron spectra를 나타낸 것이다. 그림 2 (가)의 (a)는 etched sample에서 take-off angle을 90 $^\circ$ 에서 추출한 Al 2p narrow scan spectrum이며, (b), (c) 및 (d)는 CHF_3 처리 압력 변화에 따른 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 2 (가)의 (a)를 살펴보면, 뚜렷한 두 개의 피크를 확인할 수 있으며, 이는 elemental Al, Al_2O_3 및 AlF_3 결합에 의해 형성된 것으로 판단된다. 이들은 elemental Al은 72.5 eV에서 피크가 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 AlCu막의 표면에 존재하는 Al은 elemental Al, Al-O 및 Al-F 결합이 존재하며, 극히 미량의 Al-Cl 결합이 존재함을 알 수 있다. 그림 2 (나)의 (a)는 as-received 시료에서 추출한 Al 2p narrow scan

스펙트럼이며, (b) 및 (c)는 SF₆ 처리 압력에 따른 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 2 (나)의 (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 1에서 확인한 바와 같이 Cl 원소의 atomic %가 2% 내외로 존재하기 때문에 이들 결합 중에서 주로 Al-O 결합에 기인하는 것으로 판단된다.

그림 3은 식각된 AlCu박막의 (가) CHF₃와 (나) SF₆ 플라즈마 처리 압력 변화에 따른 Cl 2p photoelectron spectra를 나타낸 것이다. 그림 3 (가)의 (a)는 etched sample에서 추출한 Cl 2p narrow scan spectrum이며, (b), (c) 및 (d)는 CHF₃ 처리 압력 변화에 따른 Cl 2p narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 3 (가)의 (a) etched 시료에서는 Cl 2p_{3/2} 피크가 약 199 eV에서 높게 검출되고 이보다 약 1.6 eV 정도 큰 binding energy에서 Cl 2p_{1/2} 피크가 double let으로 검출되고 있다. 이후 CHF₃ 처리 압력이 증가함에 따라 Cl 2p peak intensity는 점점 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 플라즈마 내에 증가하는 C가 Cl과 결합하여 CCl_x 가스 상태로 제거되기 때문에 Cl 2p peak intensity가 감소하는 것으로 판단된다. 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 (가) CHF₃와 (나) SF₆ 플라즈마 처리 압력 변화에 따른 F 1s photoelectron spectra를 나타낸 것이다. 그림 4 (가)의 (a)는 etched sample에서 추출한 F 1s narrow scan spectrum이며, (b), (c) 및 (d)는 CHF₃ 처리 압력 변화에 따른 F 1s narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 4 (가)의 (a)에서 fluorine 피크가 거의 나타나지 않았으나, (b), (c) 및 (d)의 CHF₃ plasma 처리 압력이 변화에 따라 fluorine 피크의 intensity가 점점 증가하고 있으며, 또한 688 eV에서 검출되는 F-C 결합의 피크는 점점 감소하고 있는 반면에 685 eV에서 검출되는 F-Al 결합의 피크는 점점 증가하고 있음을 나타내었다. 그림 4 (나)의 (a) 100 mTorr와 (b) 300 mTorr를 비교하여 보면 fluorine intensity가 약간 증가하였음을 알 수 있

다. 이는 CHF₃와 SF₆ 처리시 반응로 압력의 증가로 인하여 플라즈마 내에 더 많은 F 래디컬이 형성된 결과로 해석된다. 이러한 시료 표면에서 F 원소의 증가는 Al 부식을 억제시키는데 영향을 미칠 것으로 판단된다.

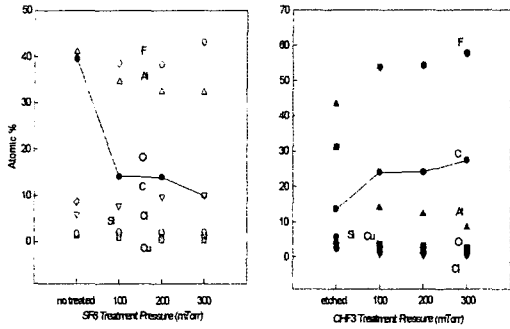
그림 5는 (가) CHF₃와 (나) SF₆ plasma 처리 압력에 따른 AlCu막의 표면 변화를 SEM으로 관찰한 것이다. 그림 6 (가)와 (나)로 부터 CHF₃와 SF₆ plasma 처리 압력이 300 mTorr에서 플라즈마 처리한 시료에서는 grain boundary에서 corrosion이 억제되고 있음을 보이고 있다

IV. 결 론

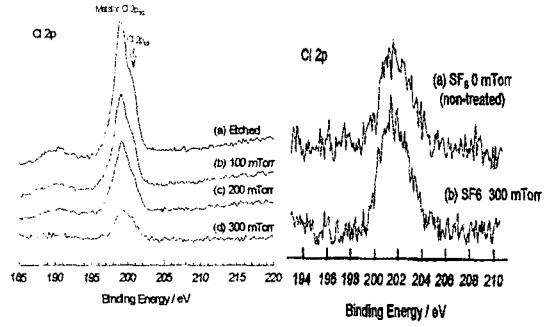
본 연구에서는 chlorine-based gas chemistry를 이용하여 AlCu 합금막을 식각하는 경우 발생하는 부식현상을 XPS 및 SEM을 이용하여 조사하였다. AlCu 합금막의 식각후, AlCu막의 부식은 300 mTorr의 공정 압력에서 CHF₃플라즈마 처리한 시료에서 부식현상이 현저하게 억제되었다. CHF₃ 처리 압력 증가에 따라 반응로의 플라즈마 내에 F radical 및 carbon이 형성되어 결합이 용이한 Cl이 carbon과 결합하여 CCl_x의 가스상태로 제거되고, 이때 형성된 F radical의 증가로 인하여 carbon과 fluorine의 결합상태가 변화하여 시료 표면에 carbon과 fluorine의 잔류막을 형성하여 chlorine이 대기중의 수분과 반응하는 것을 막아 주기 때문으로 판단된다.

참 고 문 헌

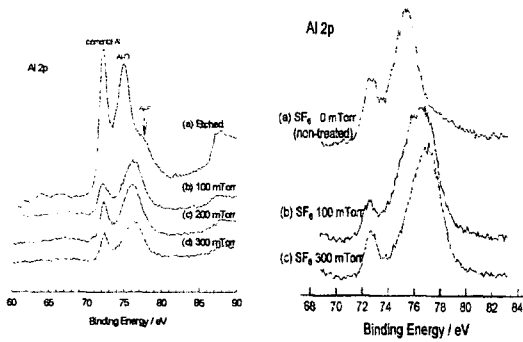
- [1] W. Y. Lee, et al., J. Appl. Phys., Vol. 52, No.4, p.2994, 1981.
- [2] J. E. Spencer, Solid State Technology, p.203, 1984.
- [3] J. C. Schwartz, et al., J. Electrochem. Soc., Vol.130, No.8, p.1777, 1983
- [4] Y. Horike, et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol.21, No.10, p.1412, 1994.
- [5] T. Ishida, et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



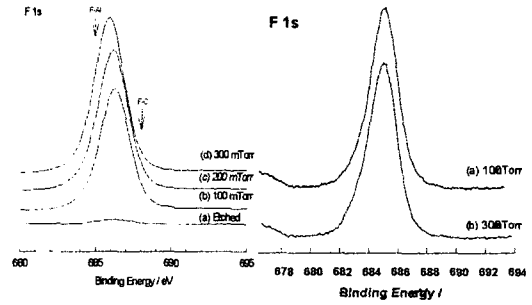
(가) CHF₃ (나) SF₆
 그림 1. 식각된 AlCu막의 CHF₃와 SF₆ 플라즈마 처리 압력변화에 따른 시료 표면의 atomic % 변화.



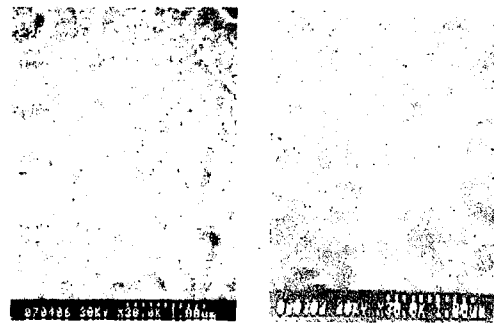
(가) CHF₃ (나) SF₆
 그림 3. 식각된 AlCu막의 CHF₃와 SF₆ 플라즈마 처리 압력변화에 따른 시료 표면의 Cl 2p 피이크의 narrow scan spectra.



(가) CHF₃ (나) SF₆
 그림 2. 식각된 AlCu막의 CHF₃와 SF₆ 플라즈마 처리 압력변화에 따른 시료 표면의 Al 2p 피이크의 narrow scan spectra.



(가) CHF₃ (나) SF₆
 그림 4. 식각된 AlCu막의 CHF₃와 SF₆ 플라즈마 처리 압력변화에 따른 시료 표면의 F 1s 피이크의 narrow scan spectra.



(가) CHF₃ (나) SF₆
 그림 5. CHF₃와 SF₆ 플라즈마 압력 300mTorr에서 처리한 시료 표면의 SEM 사진.