

# Al(Cu 1%)막의 플라즈마 식각후 부식 억제를 위한 SF<sub>6</sub> 처리시 fluorine passivation 효과

논문  
11-3-6

## The Effects of Fluorine Passivation on SF<sub>6</sub> Treatment for Anti-corrosion after Al(Cu 1%) Plasma Etching

김창일\*, 권광호\*\*, 백규하\*\*\*, 윤용선\*\*\*, 김상기\*\*\*, 남기수\*\*\*

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

### Abstract

After etching Al-Cu alloy films using SiCl<sub>4</sub>/Cl<sub>2</sub>/He/CHF<sub>3</sub> 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, the SF<sub>6</sub> plasma treatment subsequent to the etch has been carried out. A passivation layer is formed by fluorine-related compounds on etched Al-Cu alloy surface after SF<sub>6</sub> treatment, and the layer suppresses effectively the corrosion on the surface as the RF power of SF<sub>6</sub> treatment increases. The corrosion could be suppressed successfully with SF<sub>6</sub> treatment in the RF power of 150watts.

**Key Words(중요용어)** : Plasma Etching(플라즈마 식각), Metal Etching(금속 식각), Al Alloy(알루미늄 합금), Passivation Layer(부동태층), Corrosion(부식)

### 1. 서 론

집적회로의 소자 제작을 위한 금속배선 재료로서는 주로 알루미늄이 널리 이용되어 왔다. 소자제작 공정에서 알루미늄 식각 공정은 우수한 비등방성(anisotropy), 식각 선택비(selectivity), 방사 손상(radiation damage) 및 식각후 부식(after-corrosion) 특성이 요구되었다. 알루미늄에 의한 집적회로의 금속배선은 소자의 크기가 축소됨에 따라 stress-induced voids와 electromigration에 기인한 open-circuit failures가 더욱 심각한 문제로 대두되었다. Electromigration, stress-migration 및 hillock 형성 등의 현상을 극복하기 위하여 Al-Si에 Cu를 첨가하

는 공정이 개발되었다. Cu의 첨가로 인하여 금속배선의 재현성이 향상되었으며, 현재 Al-Si-Cu 및 Al-Cu합금이 VLSI를 위한 금속배선재료로서 널리 이용되고 있다. 이러한 Al 합금의 식각공정은 일반적으로 Cl-based gas chemistry를 이용하여 수행하며, 이는 AlCl<sub>3</sub>의 휘발성(volatility)이 높기 때문이다. Cl-based gas chemistry를 이용하여 알루미늄 식각시 문제점은 식각후 시료 표면에 잔류하는 Cl기가 대기중의 수분과 반응하여 HCl을 형성하고 HCl에 의해 Al이 부식(corrosion)되는 현상이다.<sup>1,2)</sup>

최근에 Al-Cu 혹은 Al-Si-Cu 합금과 실리콘과 알루미늄의 상호 용해 반응을 억제하여 금속배선의 신뢰성을 향상시킬 목적으로 고용점 금속(refractory metal)인 TiW, TiN, W, WSi 등이 이용되고 있다. 이들 장벽금속(barrier-metal)을 이용하는 금속배선 구조의 경우 식각후 부식현상이 심각한 문제가 되었다. 이들 구조는 서로 다른 금속들 사이에 국부전지를 형성하고 금속간의 전위차가 시료 표면에 남아 있는 Cl기의 반응을 촉진하여 부식이 가속되고, 식각 표면의 비휘발성 Cu 성분의 증가로 copper chloride가 형성되기 때문이다.<sup>1,2,3,4)</sup>

\* 중앙대학교 전자전기공학부  
(서울특별시 동작구 흑석동 221, Fax:02-812-9651  
E-mail: cikim@cau.ac.kr)

\*\* 한서대학교 전자공학과

\*\*\* 한국전자통신연구원 반도체연구단

1997년 11월 5일 접수, 1997년 12월 9일 심사완료

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 위하여 SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리 후 금속 표면에 잔류하는 원소의 결합상태 변화를 조사하였다. 이를 토대로 Al 부식현상에 미치는 SF<sub>6</sub> 플라즈마의 역할을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험

본 실험을 위하여 1~30Ω·cm의 비저항을 갖는 p형, 5인치 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하였고, 기판을 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 탈이온수(deionized water)로 세척한 후 420°C에서 SiH<sub>4</sub> 및 O<sub>2</sub> 가스를 사용한 저압화학증착법(LPCVD)으로 600nm의 TEOS막을 증착하였다. TEOS막을 증착 시킨후 Varian 3180 스퍼터링 시스템을 사용하여 상온, 6mTorr 분위기 하에서 Al-1% Cu target을 사용하여 800nm 두께의 Al-Cu(1%)막을 스퍼터링(sputtering)하여 시료를 제작하였다.

AlCu막의 식각은 Balzers SWE 654 식각장비를 이용하여 1.97watts/cm<sup>2</sup>의 RF power density, 600mTorr의 반응로 압력에서 He : CHF<sub>3</sub> : Cl<sub>2</sub> : SiCl<sub>4</sub> = 200 : 5 : 9 : 116sccm의 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 SF<sub>6</sub> 가스로 반응로의 RF power를 50, 100 및 150watts에서 30sec 동안 플라즈마 처리하였다. AlCu막의 식각후 및 SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리후 부식 발생 현상을 SEM으로 관찰하였고, 식각 전 후 및 SF<sub>6</sub> 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 SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리후 동일하게 10분정도 지난후 분석을 수행하였다. 에너지원으로는 250watts의 Mg Kα (1253.6eV) 방사(radiation)를 사용하였으며, 시료의 표면조성분석을 위한 wide scan 분석은 pass energy (Ep)를 100eV로, 검출된 원소의 화학적 결합상태 분석을 위한 narrow scan 분석시 Ep는 20eV로 수행하였다.

## 3. 결과 및 검토

그림 1은 AlCu막 식각후 반응로 압력 300mTorr, RF power 50watts 조건에서 SF<sub>6</sub> 50sccm으로 30초간 플라즈마 처리한 시료 표면에 존재하는 Al의 결합 상태를 나타낸 것이다. Al은 elemental Al, Al-O, Al-F<sub>3</sub> 및 Al-F<sub>x</sub>(x>3)의 결합을 하고 있음을 알 수 있다. Elemental Al은 72.5eV, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 화합물에서 검출되는 Al-O 결합은 75.1eV, AlF<sub>3</sub> 화합물에서 검출되는 Al-F 결합은 76.8eV에서 검출된다.<sup>5)</sup> 한편 Al-O 및 Al-Cl 결합은 각각 75.1 및 75.5eV에서 검출되어, 결합에너지 값이 거의 일치한다. 따라서 이들 결합은 구분이 어렵다. 그러나 시료의 표면에서 Cl 원소는 극히 소량이 검출되었으며, 이러한 사실을 고려하면, 75eV 부근에서 검출되는 피크의 대부분은 Al-O 결합으로 구성되어 있는 것으로 판단된다.<sup>6)</sup>

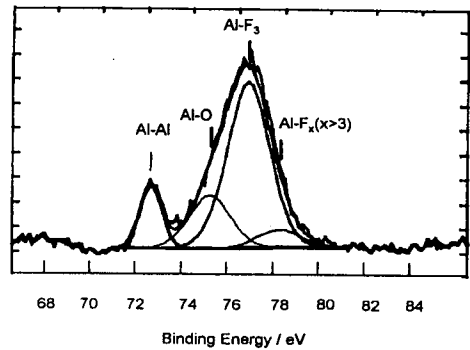


그림 1. 식각된 AlCu막을 RF power 50 watts에서 SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리한 시료의 Al 2p narrow scan 스펙트럼의 deconvolution.

Fig. 1. Deconvolution of Al 2p narrow scan spectra on the SF<sub>6</sub> plasma treated samples at the RF power of 50 watts.

그림 2는 AlCu 식각후 RF power를 (a) 50, (b) 100 및 (c) 150watts로 변화시키면서 SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리한 시료에서 추출한 Al 2p narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 2의 (a)와 (b)를 비교하여 보면, Al-O(혹은 약간의 Al-S) 및 Al-F 결합의 경우에는 일치하지만 elemental Al 피크의 크기가 적음을 알 수 있다. 이러한 elemental Al은 시료의 표면 바로 밑에 존재하는 Al-Al 결합에 의해 검출되는 것이다. 따라서 elemental Al의 원소량이 적게 검출된다는 사실은 시료의 표면에 Al이 아닌 다른 물질로 이루어진 식각 혹은 식각 후처리에 의한 잔류

막이 더 두껍게 형성되어 있음을 말해준다. 이처럼 RF power 증가에 따라 잔류막이 증가하는 것은 플라즈마에 가해지는 RF power가 증가함에 따라 SF<sub>6</sub>의 분해가 촉진되고, 그 결과 플라즈마내에 F 래디칼이 더 많이 형성되어 나타난 결과로 판단된다. 그림 2의 (c)를 (b)와 비교하면, (c)의 경우에 있어 전체적인 피크 세기(intensity) 및 elemental Al의 크기는 거의 일치하지만 상대적으로 Al-O 및 Al-F<sub>3</sub>의 크기는 감소한 반면 Al-F<sub>x</sub>(x>3)의 피크는 증가하였다. 이는 RF power가 증가함에 따라 SF<sub>6</sub>의 분해가 촉진되고, 그 결과 더 많은 fluorine이 표면에 존재하게 된다. 이러한 Al-F 결합으로 인하여 Al-O 결합의 형성을 억제하여 Al-O 피크가 감소되는 것으로 판단된다. 이러한 Al-F 결합의 경우에는 증기압(vapor pressure)이 낮아 시료의 표면에서 이탈되지 못하고 시료의 표면에 결합을 유지하고 있는 것으로 판단된다.

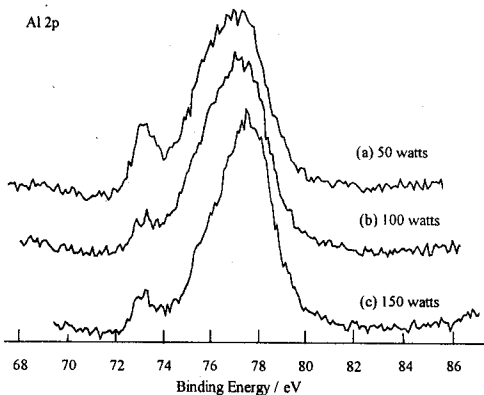


그림 2. 식각된 AlCu막을 RF power를 (a) 50, (b) 100 및 (c) 150 watts에서 SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리한 시료의 Al 2p narrow scan 스펙트럼.

Fig. 2. Al 2p narrow scan spectra on the SF<sub>6</sub> plasma treated samples at the RF power of (a) 50, (b) 100, and (c) 150 watts.

그림 3은 AlCu 식각후 RF power를 (a) pure Cu, (b) 50 및 (c) 150watts로 변화 시키면서 SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리한 시료에서 추출한 Cu 2p narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 3의 (a)와 (b)를 비교하면, 스펙트럼이 완전히 일치하며, pure Cu에서 추출한 Cu 2p 스펙트럼과 일치하였다. 이는 SF<sub>6</sub> 처리에 의해 Cu의 결합 상태가 변화되지 않았음을 말해준다. 그러나 SF<sub>6</sub> 처리시 RF power가 150watts인

그림 3의 (c) 경우에는 (a) 및 (b)에 나타난 스펙트럼과 비교하여 Cu 2p 스펙트럼의 FWHM(full width at half maximum)이 증가 되었음을 보여 준다. 이는 SF<sub>6</sub> 처리시 RF power가 150 watts로 증가함에 따라 플라즈마 구성원소의 변화와 시료와 플라즈마 사이에 형성되는 V<sub>dc</sub>(self-bias)가 증가되어 시료 표면에 미치는 이온 충격(ion bombardment) 효과의 증가에 기인하는 것으로 예상할 수 있다. Cu 2p의 경

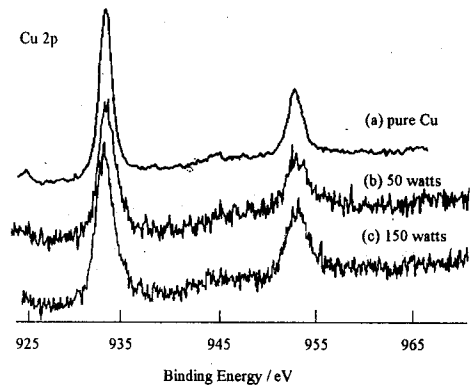


그림 3. 식각된 AlCu막을 RF power를 (a) 50, (b) 100 및 (c) 150 watts에서 SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리한 시료의 Cu 2p narrow scan 스펙트럼.

Fig. 3. Cu 2p narrow scan spectra on the SF<sub>6</sub> plasma treated samples at the RF power of (a) 50, (b) 100, and (c) 150 watts.

우 2가지 이상의 Cu 결합상태를 확인 할 수 있다. 일반적으로 Cu의 경우, 산화상태가 2 미만인 metallic Cu, Cu<sub>2</sub>O, CuCl, CuF 등은 Cu 2p의 광전자 피크는 933.1eV에서 거의 동일하게 관찰되어 결합 상태의 구분이 어려우나, 산화상태가 2인 CuO, CuCl<sub>2</sub>, CuF<sub>2</sub> 등은 각각 934.2, 935.1 936.6eV에서 Cu 2p 피크가 검출되어 chemical shift에 의한 결합 상태의 구분이 가능하다. 또한 이러한 산화상태가 2 이상인 결합이 존재하는 경우 satellite peak이 동반된다. 그러나 본 연구에서는 satellite peak이 검출되지 않았으며, 이는 Cu의 결합상태는 산화상태가 1인 결합으로 이루어져 있음을 말해준다. 한편 SF<sub>6</sub> 플라즈마는 sulfur 및 fluorine에 의한 species로 구성될 것으로 판단되므로, 이 경우에 앞에서 언급한 바와 같이 산화상태가 1인 CuF 결합이 검출되는 것으로 판단된다. SF<sub>6</sub> 식각 후처리 압력에 따른 결과<sup>[6]</sup>에서는 압력이 변화되어도 Cu 2p 피크가 거의 변화되

지 않았다. 이는 플라즈마내에 존재하는 fluorine량이 증가한다고 하더라도 CuF 결합은 거의 형성되지 않았기 때문이다. 이와 같은 결과를 고려하면, SF<sub>6</sub> 처리 공정시 RF power가 증가되어 플라즈마내에 더 많은 fluorine이 형성되더라도 CuF 결합은 거의 형성되지 않았을 것으로 판단된다. 따라서 본 실험에서 검출되는 CuF 결합은 시료의 표면에 가해지는 이온충격효과가 증가되어 나타난 현상으로 해석된다. 즉 SF<sub>6</sub> 플라즈마내에서 형성된 F 래디칼이 시료의 표면으로 이동하여, Cu와 physisorption되고, 이 상태에서 이온 충돌에 의한 에너지가 가해져 형성된 결합으로 판단된다.

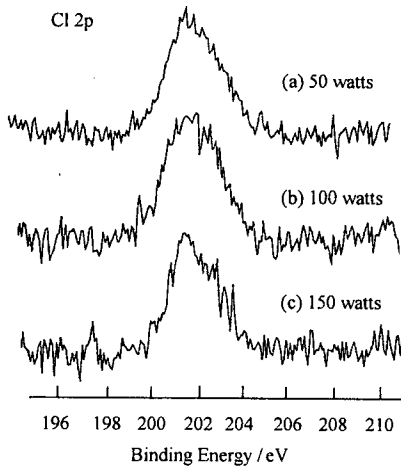


그림 4. 식각된 AlCu막을 RF power를 (a) 50, (b) 100 및 (c) 150 watts에서 SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리한 시료의 Cl 2p narrow scan 스펙트럼.  
 Fig. 4. Cl 2p narrow scan spectra on the SF<sub>6</sub> plasma treated samples at the RF power of (a) 50, (b) 100, and (c) 150 watts.

그림 4는 AlCu 식각후 RF power를 (a) 50, (b) 100 및 (c) 150watts로 변화 시키면서 SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리한 시료에서 추출한 Cl 2p narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 4의 (a)는 약 201.5eV에서 Cl-metal 결합이 검출됨을 알 수 있다. 그림 4의 (a), (b) 및 (c)를 비교하여 보면 피크 형태가 일치함을 보인다. 이는 SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리에 의해 Cl의 결합 상태가 변화되지 않음을 의미한다. 이러한 현상은 SF<sub>6</sub> 플라즈마에 의한 V<sub>dc</sub>가 변화되어도 식각된 시료의 표면에 존재하는 Cl은 거의 영향을 받지 않음을 말해준다.

그림 5는 AlCu막의 식각후 RF power를 (a) 50 및 (b) 150watts로 변화시키면서 SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리한 시료에서 추출한 F 1s narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. SF<sub>6</sub> 처리시 RF power가 50watts인 경우에 시료의 표면에서 검출되는 F는 약 685eV에서 주로 F-metal 결합을 하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 F-metal 결합은 대부분 F-Al 결합을 이루고 있고, 일부는 F-Cu 결합으로 되어 있는 것으로 판단된다. 그림 5의 (a)와 (b)를 비교하여 보면 fluorine 피크의 세기가 증가하였음을 알 수 있다. 이는 SF<sub>6</sub> 처리시 RF power의 증가로 인하여 플라즈마내에 더 많은 F 래디칼이 형성된 결과로 해석된다. 이러한 시료 표면에서 F 원소의 증가는 Al 부식을 억제시키는데 영향을 미칠 것으로 판단된다.

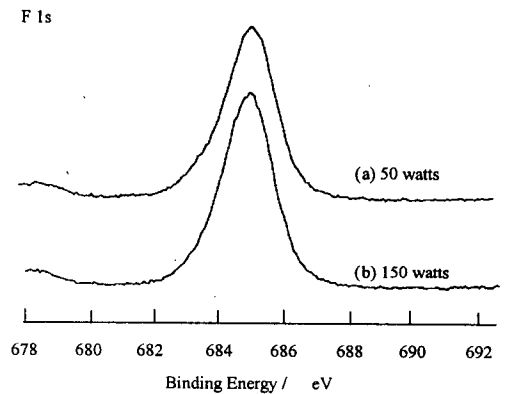


그림 5. 식각된 AlCu막을 RF power를 (a) 50 및 (b) 150 watts에서 SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리한 시료의 F 1s narrow scan 스펙트럼.  
 Fig. 5. F 1s narrow scan spectra on the SF<sub>6</sub> plasma treated samples at the RF power of (a) 50, and (b) 150 watts.

그림 6은 AlCu막의 식각후 RF power를 (a) 50 및 (b) 150watts로 SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리한 시료에서 추출한 S 2p narrow scan 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 6을 살펴보면, S는 161eV 근처에서 검출되는 S-metal 결합의 1가지 결합 상태로 존재하는 것으로 판단된다. 그림 6에서 (a)와 (b)를 비교하면, 피크 세기가 감소함을 알 수 있다. 이는 SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리시 RF power의 증가에 따른 이온 충격 효과의 증가로 인하여 S-metal 결합이 다시 분해되어 S의 피크 세기가 감소한 것으로 판단된다. 한편 그림 2의 (c)에서 Al-O 피크가 감소되었다. Al-O 피크

크의 결합 에너지는 Al-S 피이크의 결합 에너지와 거의 일치한다. 따라서 RF power가 150watts에서 Al-O 피이크의 감소는 Al-S 결합의 감소도 그 원인의 일부임을 알 수 있다.

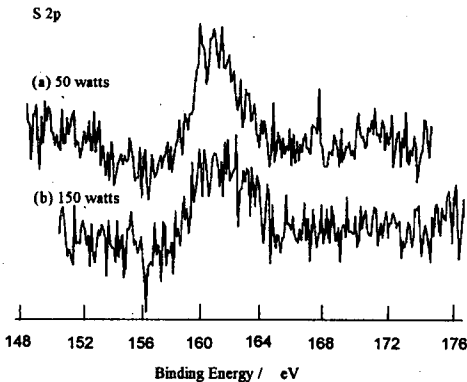


그림 6. 식각된 AlCu막을 RF power를 (a) 50 및 (b) 150 watts에서 SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리한 시료의 S 2p narrow scan 스펙트럼.

Fig. 6. S 2p narrow scan spectra on the SF<sub>6</sub> plasma treated samples at the RF power of (a) 50, and (b) 150watts.

그림 7은 RF power 변화에 따른 시료의 표면 상태를 SEM으로 관찰한 것이다. 그림 7에서 보이는 바와 같이 50watts인 경우는 시료 표면이 심하게 부식되었음을 알 수 있다. 이는 앞에서 언급한 바와 같이 RF power가 50watts에서도 플라즈마내에 형성

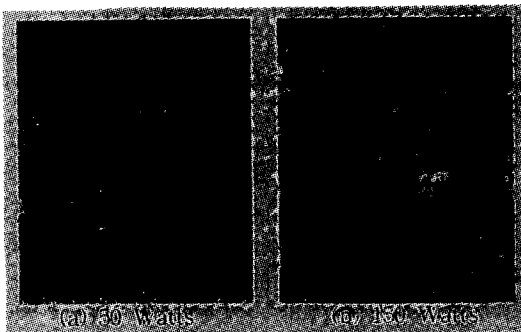


그림 7. 식각된 AlCu막을 RF power를 (a) 50 및 (b) 150 watts에서 SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리한 시료 표면의 SEM 사진.

Fig. 7. SEM photographs of etched AlCu (1%) surface on the SF<sub>6</sub> plasma treated samples at the RF power of (a) 50, and (b) 150 watts.

된 fluorine 량이 크지 않고, 시료의 표면에 존재하는 Cl과 대기중에 존재하는 H<sub>2</sub>O와의 반응을 억제하지 못해 대기 노출후 시료 표면이 부식된 것으로 해석된다. 반면에 RF power가 150watts인 경우에 Al 부식이 관찰되지 않음을 알 수 있다. 이는 RF power가 증가함에 따라 플라즈마내에 형성되는 fluorine의 량이 증가하고, 이들 fluorine이 시료의 표면으로 이동하여 부동층을 형성하여 Al 부식을 억제한 결과임을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

AlCu박막을 chlorine based gas chemistry를 이용하여 식각하고, 이를 SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리하여 이를 XPS 및 SEM으로 분석하였다. 그 결과 SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리에 따라 F 원소는 증가하지만, O, Si 및 Al 원소는 급격한 감소를 보이고 Cl의 양은 거의 변화가 없었다. 150watts의 RF power에서 SF<sub>6</sub> 플라즈마 처리된 시료의 경우에는 Al 부식이 거의 진행되지 않음을 알 수 있었는데, 이는 fluorine에 의해 시료의 표면이 부동태화되어 대기 노출후에도 시료 표면에 존재하는 Cl이 수분과 접촉하는 것을 방해하여 부식이 억제되는 것으로 판단된다. 이는 RF power의 증가함에 따라 SF<sub>6</sub>의 분해가 촉진되어 residue 막의 두께가 증가한 결과로 해석된다.

#### 참 고 문 헌

1. 藤原 等, "Barrier metal 構造 RIE 後の after-corrosion", 月刊 Semiconductor World, pp.101-106, Apr. 1989.
2. J. C. Schwartz et al., "Reactive ion etching of copper films", J. Electrochem. Soc., Vol.130, No.8, pp.1777-1779, 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, pp.2994-2999, Apr. 1981.
4. Y. Horike et al., "Aluminum reactive ion etching employing CCl<sub>4</sub>+Cl<sub>2</sub> mixture", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.21, No.10, pp.1412-1420, Oct. 1994.
5. Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy, edited by C. D. Wagner et al., p.82, Perkin-Elmer, 1978.
6. 김창일 등, "AlCu 플라즈마 식각후 Al 결정입계에서 Al 부식현상", 대한전자공학회 논문지, 제 33권 A편, 제 12호, pp. 2355-2360, 1996.