
Al-Cu 금속 배선 부식 개선을 위한 공정조건 최적화에 관한 연구

문성열* · 강성준** · 정양희***

A Study on the Process Conditions Optimization for Al-Cu Metal Line Corrosion Improvement

Seong Yeol Mun* · Seong Jun Kang** · Yang Hee Joung***

요 약

반도체에 사용되는 금속 배선으로써 Al-Cu 합금은 낮은 저항과 제조 공정의 용이성으로 인해 CMOS 제조 공정에 있어 수년간 사용되어 왔다. 그러나 금속은 근본적으로 부식에 취약하기 때문에 금속 배선 제조 공정에 있어 부식은 오랜 숙제로 남아 있다. 부식은 칩의 신뢰성 문제를 유발하기 때문에 이를 제어할 보다 효과적인 방법이 요구되고 있다. 부식을 유발하는 다양한 항목 중에 금속 배선 식각 후 PR 스트립과 후속 세정 조건은 조절 가능한 파라미터이며, 또한 부식을 방지할 수 있는 마진을 향상할 수 있는 요소이다. 본 연구는 부식을 방지하기 위해 PR 스트립 공정 조건 및 후속 세정 조건을 최적화함으로써 금속 배선 식각 후 염소 잔유물과 플라즈마 charge up을 제거해야 함을 제안 하였다.

ABSTRACT

Al-Cu alloy has been used as a circuit material for its low resistance and ease to process for long years at CMOS technology. However, basically metal is very susceptible to corrosion and which has been a long pending trouble in various fields using metal. The defect causes the reliability concerns, so improved methods are necessary to reduce the defect. In the various corrosion parameters, PR strip process conditions after metal etch and optimal cleaning solutions are controllable and increase the process margin to prevent the metal corrosion. This study proposes that chlorine residue after metal etch as the source of metal corrosion, and charges should be removed by optimizing PR strip process condition and cleaning condition.

키워드

부식, PR 제거, 세정 조건, 금속 식각, 염소

Key word

Corrosion, PR strip, Cleaning condition, Metal etch, Chlorine

* 정회원 : GSP Ltd. (Singapore)

접수일자 : 2012. 05. 30

** 정회원 : 전남대학교 전기 및 반도체공학과

심사완료일자 : 2012. 07. 05

*** 정회원 : 전남대학교 전기 및 반도체공학과 (jyanghee@chonnam.ac.kr)

I. 서 론

반도체 집적회로의 고 집적화, 초 미세화에 따라 반도체 소자의 특성 충족과 고 수율 확보라는 두 과제는 설계, 소자 기술 및 공정 기술의 끊임없는 개선을 요구하고 있다. 특히, 반도체 칩의 회로 구성에서 금속 배선의 안정성은 소자의 속도 특성 및 수율에 결정적인 영향을 주고 있다.

금속 배선으로 가장 널리 사용되고 있는 재료는 Al-Cu 합금이다. Cu는 금속 배선의 기계적인 강도를 증가시켜 줄 뿐만 아니라, 전자이탈(electro-migration)을 제어하는 효과가 있으며, 고온 어닐링 진행 시 hill lock 발생을 억제해 주는 효과가 있기 때문이다. 이를 제어하기 위한 또 하나의 가장 일반적인 방법으로 그림 1과 같이 Al 위, 아래에 Ti를 증착함으로써 TiAl 화합물을 형성하는 방법을 사용한다. Cu는 이러한 장점 외에 결정적인 단점이 있는데 그림 2와 같은 부식(corrosion)에 취약한 특성을 갖고 있다.

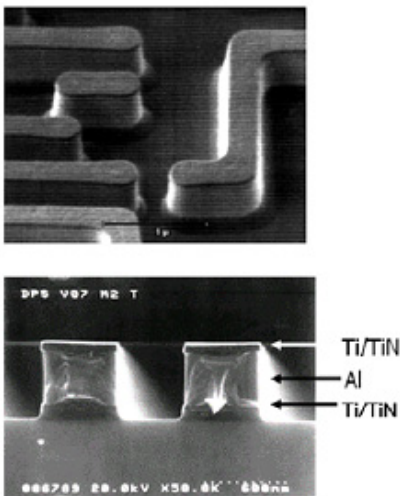


그림 1. Metal profile 주사전자현미경 사진
Fig. 1 Cross section SEM image showing metal profile

Al-Cu 합금의 이러한 부식 마진 부족 해결로서 Al-Cu 스퍼터링 과정에서 Si 성분을 추가하는 방법이 있다. 그러나 Si 추가는 금속 배선의 가장 중요한 특성 중 하나인 저항을 증가시켜 최근에는 거의 사용되지 않고 있다.[1] 특히, 금속 배선 식각에 사용되는 염소(Cl) 가스는 부식에

치명적인 영향을 주는 가스인데, 후속 PR 스트립 및 세정 후에도 Al-Cu 표면상에 그 잔류량이 많을 경우 부식 문제를 피할 수 없게 된다. 이는 후속 공정 과정에서 Al-Cu를 보호하고 있던 식각 부산물(by-products)이라는 보호막이 제거되면서 Al-Cu가 노출되고 이때 염소의 침입을 받기 때문이다. 따라서 부식 제어를 위해서는 식각 후 웨이퍼 상에 염소 잔류량을 최소화하는 기술이 필수적으로 요구된다.[2-5]

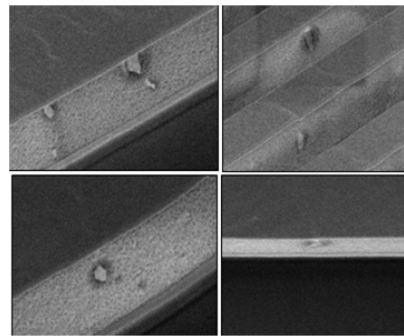


그림 2. 금속 부식의 주사전자현미경 사진
Fig. 2 SEM image of metal corrosion

따라서 본 논문에서는 금속 부식에 가장 치명적인 영향을 주는 제조 공정인 금속 식각 후 PR 스트립 및 그 후 처리 세정 공정에서 부식에 영향을 주는 인자를 도출함은 물론, 이를 제어하기 위한 평가결과와 해법을 제시하도록 한다.

II. 시료제작 및 실험방법

2.1. 시료제작

본 실험에서는 비저항이 9~12 Ωcm이고 결정면이 (100)인 P형 실리콘 웨이퍼를 사용하였고, 부식을 평가하기 위해 다음과 같이 시료를 제작하였다.

Al-Cu 합금 증착 전 Ti를 100 Å으로 증착하고 실제 금속 배선 역할을 하는 물질로서 Al-Cu 합금(Cu: 0.5%)을 스퍼터링 방식으로 350 °C 상태에서 4000 Å 증착하였다. 다음으로 역시 Ti를 50 Å을 증착 하는데 이때 Ti는 금속 배선의 전자이탈 억제 목적이 있다. 그 후 TiN을 600 Å 증착 하는데 이는 후속 포토리소그래피 공정 중 빛의 난반사로 인한 패턴 왜곡을 방지하기 위한 반사방지막(Anti

Reflective Coating)이다.

포토리소그래피 공정은 다음과 같은 과정을 통하여 진행되었다. 9300Å 두께의 PR SR540을 도포하고, 110°C로 베이킹 한 후 248nm의 KrF 파장을 이용하는 스테퍼로 노광을 진행하여, 110°C로 추가 베이킹하고, 현상 처리를 통해 필요 없는 PR을 제거하였다. 마지막으로 120°C의 베이킹을 통하여 최소 선폭을 0.18μm 테크놀러지의 0.2μm로 구현 하였다. 포토리소그래피 공정이 완료되면, 실질적인 금속 회로를 구성하는 식각 공정이 진행된다. 식각 조건은 BCl₃ 25ccm, Cl₂ 75ccm, N₂ 20ccm, 1.9Pa, 800 W (magnetron power), 18-17-10A (magnetic coil current)와 같으며, 식각 과정에서 극심한 식각 부산물이 발생한다.

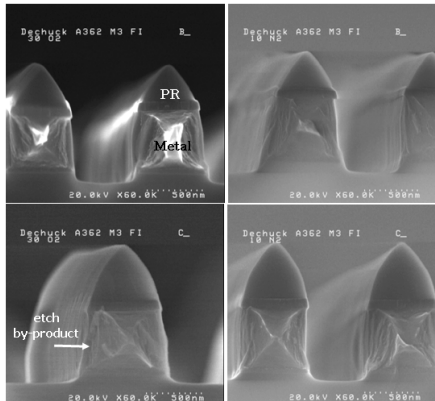


그림 3. PR 제거공정 전 금속 식각 후의 금속 배선 주사전자현미경 사진
Fig. 3 SEM image of metal line after metal etch before PR strip process

식각 부산물은 PR내 탄소, 식각 가스인 염소, 식각 부산물 생성 가스인 질소, 식각 대상인 Al이 주성분이다. 즉, 식각 가스와 식각 대상이 되는 재료 성분, 그리고 PR이 그 성분을 구성하며, Al 패턴 측벽에 쌓이면서 금속 배선 패턴 형성에 기여하기도 한다. 그림 3은 금속 배선 식각 직후 주사전자현미경으로 관찰된 금속 배선의 모양을 나타내었다. 부식 평가는 이러한 상태에서 PR 스트립과 세정이 진행되는 과정에서 실시되었으며, 부식의 주요 원인이 되는 염소농도 감소, 플라즈마 charge up 감소를 위한 최적조건 도출의 방법으로 진행 되었다.

2.2. 실험방법

2.2.1. PR 스트립 실험

PR 스트립공정에서 영향을 주는 부식은 식각 부산물에 잔존하는 염소에 의한 Al부식과 금속 배선에 분포하는 charge up으로 인한 후속 세정에서의 galvanic 부식으로 구분할 수 있다. 우선, PR 스트립공정에서 각 조건 파라미터 변경에 따른 염소농도를 PR 스트립 후 비교하였으며, 이를 통해 염소농도를 최소화하기 위한 각 공정 조건별 최적 조건을 검증하였다.

2.2.2. 세정 조건 실험

세정 장치의 개략도를 그림 4에 나타내었으며 이는 세정과 건조를 동시에 실시하도록 구성되어 있다.

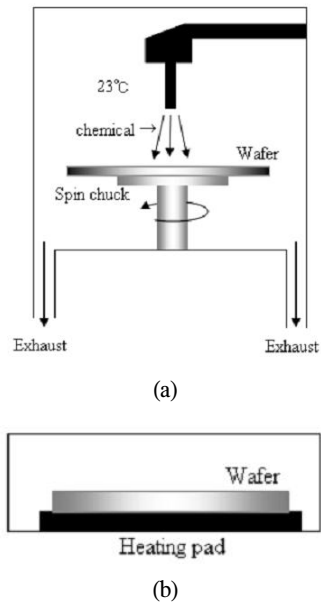


그림 4. (a) 화학약품 세정 및 (b) 건조장치의 개략도
Fig. 4 Diagram of (a) chemical cleaning system and (b) wafer dry system

0.18μm 기술의 설계 구조상 금속 배선 하부의 CONT홀을 완전히 가리지 못함으로써, 0.01μm정도의 CONT홀내 텅스텐이 노출되는 불가피한 상황이 발생 한다. 이는 W 부식의 원인이 되기도 하는데, 그림 5는 그 불량에 대한 주사전자현미경 사진을 보여준다.



그림 5. W 부식의 주사전자현미경 사진
 (a) 정상 패턴 (b) w 부식 발생 패턴
 Fig. 5 SEM image of (a) normal pattern and
 (b) w corrosion pattern

이와 같은 부식 개선 평가 실험을 위하여 식각 부산물을 제거하는 화학 약품뿐만 아니라 순수 세정 및 후속 웨이퍼 건조 조건에 따른 영향을 평가하였으며, 주사전자현미경과 KLA2138를 이용하여 그 효과를 검증하였다.

III. 결과 및 논의

3.1. PR 스트립 조건에 따른 염소 농도 변화

금속 배선에 잔류한 염소는 그림 2와 같은 심각한 다양한 형태의 부식을 유발 하면서, 이 부식은 금속 배선 간 bridge나 단선을 유발하기도 하는 치명적인 불량이다. 금속 배선 식각 후 PR 스트립 공정은 아래와 같은 2 단계로 구성 되며, 이 중 CF₄는 부산물 제거, O₂는 PR제거와 동시에 Al 표면 보호막 형성에 기여하며, H₂O는 증기 상태로 분사되어 charge up을 감소시키는 역할을 한다.

1st step : 105Pa, 290H₂O, 1800O₂, 45CF₄, 400mA, 150sec, 270℃

2nd step : 105Pa, 300H₂O, 350mA, 30sec, 270℃

PR 스트립공정 조건에 따른 염소 농도 변화를 그림 6에 나타내었다. 그림 6에서 보는 바와 같이 염소 잔류량에 영향을 주는 인자는 전극온도와 H₂O처리 조건이다. 전극 온도를 높일수록 염소 농도는 감소하는 경향을 보인다. 이는 온도가 높아질수록 식각 부산물과 H₂O의 반응이 활성화 되면서 제거효율이 증가하고 결국 그 속에 잔류하는 염소 농도가 감소하는 것으로 판단된다.

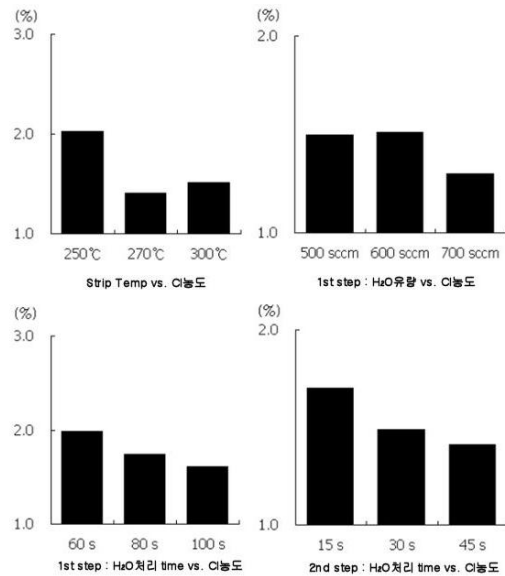


그림 6. PR 스트립 조건에 따른 염소 농도
 Fig. 6 Cl concentration with different conditions of PR strip parameters

그림 6에서와 같이 높은 온도일수록 좋아지는 경향이 있지만, 장치 성능 상 300℃가 한계이기 때문에 270℃ 조건을 사용함이 적절한 것으로 사료된다.

또한 염소 잔류량은 H₂O량과 처리 시간이 증가할수록 감소경향을 보였다. 이는 고온의 H₂O 증기가 PR 스트립 및 탄소가 다량 포함된 식각 부산물 제거효율에 촉매 역할을 하기 때문이다. H₂O는 100℃에 가까운 고온의 증기 상태로 분사되기 때문에 단단하게 결합된 PR이나 식각 부산물을 분해하여 제거효율을 높여준다. 따라서 부

산물 내의 염소 잔류량은 감소하게 된다. H₂O는 추가적으로 H⁺와 OH⁻로 해리가 되는데, 이중 H⁺는 염소와 결합하여 배출되면서 효율적으로 염소를 제거함과 동시에 금속에 있는 전하를 제거하여 부식 감소에 기여하게 된다.[6]. 전체적으로 염소농도를 감소하고자 하는 방향이 H₂O 증기량 증가와 처리시간 증가이며, 이는 금속의 전하를 제거하는데 바람직한 방향이므로, W 부식 제어에 있어서도 효과적인 방향인 것으로 판단된다.

3.2. A세정 조건에 따른 부식 영향성 및 그 제어 방향
 금속 식각 및 PR 스트립 후 식각 부산물과 전하를 최종적으로 제거하기 위한 세정인 A세정은 화학약품 처리 전 린스와 식각 부산물을 화학약품 용액 (NH₄OH+CH₃COOH+H₂O,PH;4.8)으로 제거하는 단계, 다시 H₂O로 화학약품을 제거하는 단계, 마지막으로 웨이퍼를 건조하는 단계로 구성되어 있다. 이 과정에서 각 단계별 조건 변화에 따른 부식 경향 및 그 발생 매커니즘을 분석하였다.

1) 화학약품 처리 전 사전 H₂O 세정 : 화학약품 처리 전 H₂O로 세정하는 단계로 처리 시간이 증가할수록 금속 배선인 Al-Cu 합금과 접촉하는 그림 5와 같은 W 부식이 급격히 감소하였다. 특히, 이 불량은 웨이퍼 내에서 환형 형태의 불량으로 나타났으며, 상기 개선 항목을 적용함으로써, 특정 제품에서 수율 10% 이상의 향상효과를 나타내었다.

이 개선효과는 금속 배선의 charge up이 H₂O 린스 처리 시 물 분자를 통해 방전되는 효과로 판단되며, 시간이 길수록 그 효과는 증대되기 때문이다. 즉, 순수의 물 분자가 전하가 빠져나가는 통로 역할을 하는 것이다. 금속 배선의 전하 증가는 electro potential을 증가시키면서 galvanic 전류 급증을 유발하고, 화학약품 세정 진행 시 W에서 급격한 부식이 발생하는 것이다.

2) 화학약품 처리 : 실질적인 식각 부산물을 제거하는 화학약품 처리 단계에서는 그 처리 시간이 증가할수록 염소 침입형 부식이 급증하는 경향을 보였다. 그림 7은 화학약품 처리 시간에 따른 부식경향을 KLA에서 측정 한 웨이퍼 분포 변화를 보여준다. 이때의 매커니즘은 화학약품내의 CH₃COOH가 해리될 때 나오는 H⁺와 잔류하고 있는 Cl⁻의 결합에 따른 HCl 형성 영향으로 판단된다. CH₃COOH는 부산물내의 Al을 식각 하면서 그 혼합물인 식각 부산물을 제거하게 되는데, 진행 초기에는 반

응할 식각 부산물 (by-products)이 많아 문제가 없지만, 대부분의 부산물 내 Al이 제거된 후에는 더 이상 반응할 물질이 없게 되자 잔류하고 있는 Cl⁻와 결합하게 되는 것으로 추정 된다. 따라서 화학약품 처리 시간은 식각 부산물을 제거하는 최소 시간을 설정 하는 게 중요하다 [7-8].

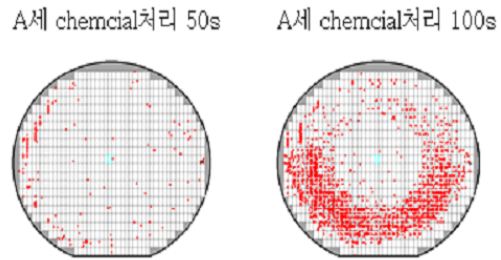


그림 7. KLA 2138에서 측정 한 A 세정 케미컬 처리 시간 증가에 따른 부식 분포 변화
 Fig. 7 Difference of metal corrosion map with increase of A chemical treatment time by KLA 2138

3) 화학약품 처리 후 H₂O 린스처리 : 화학약품 처리로 부산물을 모두 제거 후 웨이퍼를 다시 H₂O로 세정하여 화학약품을 제거하는데, 이때의 처리 시간이 증가할수록 그림 8과 같이 Al-Cu 합금의 부식이 급격히 증가하였다. 이는 전해질 내에서 금속 합금 내 less noble metal인 Al로부터 more noble metal인 Cu로 galvanic 전류가 흐르면서 발생하는데, 전해질인 순수 내에 오래 담길수록 부식 발생 환경이 오래 지속되므로 취약해질 수 밖에 없으며, 이는 화학약품 종류에 상관없이 동일하게 적용 된다 [9-10].

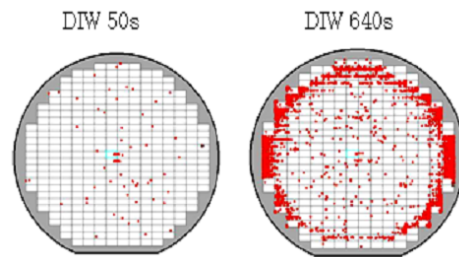


그림 8. KLA 2138에서 측정 한 A 세정 처리 후 H₂O 처리 시간 증가에 따른 부식 분포 변화
 Fig. 8 Difference of metal corrosion map with increase of H₂O rinse treatment time after chemical treatment by KLA 2138

4) 웨이퍼 건조 단계 : 세정 후 웨이퍼를 건조하는 단계로 처리시간이 길어질수록 표 1과 같이 염소 침입성의 부식발생이 감소한다. 이는 웨이퍼 상에 습도의 제거효율을 극대화함으로써 잔류하는 Cl-와의 반응을 억제, Cl- 침입성 부식을 제어하는 방안이다 [11-13].

표 1. 웨이퍼 건조 시간에 따른 부식 발생율
Table 1. Corrosion rate with different wafer dry time

wafer bake time(s)	90sec	120sec
총 진행 wafer	15,950 장	4,575 장
부식 발생 wafer	275 장	0 장
발생율(%)	17,241ppm	0 ppm

IV. 결 론

본 논문에서는 시스템 IC 칩의 신뢰성과 품질의 중요성이 더욱 강화된 금속 배선 식각공정 안정성 중, 가장 이슈가 되고 있는 문제 중의 하나인 부식의 저항성 확보를 위한 금속 식각 후 PR 스트립 및 후속 세정 공정평가를 통해 최적의 공정조건을 도출하였다. 금속 배선 회로 형성을 위한 제조과정에서 부식은 금속 식각 후 PR 스트립 및 세정 조건에 극히 민감한 영향을 받는다.

금속 식각 후 PR 스트립 공정에서 H₂O 증기 처리 시간을 늘리거나 그 양을 증가시키면 금속 상에 존재하는 염소 농도는 비례적으로 감소한다. 이는 고온의 H₂O 증기가 PR 스트립 및 탄소가 다량 포함된 식각 부산물 제거효율에 촉매 역할을 하기 때문이다. 또한, H₂O 증기는 금속 배선에 분포하는 전하를 제거 하는데 효과적이기 때문에 증기양이나 처리 시간을 늘리면, 금속 배선의 galvanic 부식과 W plug 부식을 효과적으로 제어할 수 있다. 또한 A세정의 경우는 화학약품 처리 시간을 부산물 제거에 필요한 최소한의 시간으로 하고 H₂O 린스 처리시간은 짧고 건조 시간은 길게 설정하는 것이 바람직함을 확인하였다.

참고문헌

- [1] J. E., Ostergard, M.J.L, "Kiln Shell Corrosion" Cement Industry Tech. Conf., IEEE-IAS/PCA, pp. 343-359, 2001
- [2] P. Z. Pecht, M. "Mixed Flowing Gas Studies of Creep Corrosion on Plastic Encapsulated Microcircuit Packages with Noble Metal Pre-Plated Leadframe" IEEE Trans., pp.268-276, 2005
- [3] Y. Zhang, X. Chang, S. Zhang "Probability Model of Surface Corrosion Damage Ratio of Aluminum Alloy" Education Technlogy and Computer, 2009, ICETC '09, International conference, pp. 212-214, 2009
- [4] B. Zheng, X. J. Wang, H. Z. Hueng, "Reliability-based Topology Optimization Considering Corrosion" Reliability and Maintainability Symposium, 2012, Proceedings, pp.1-7, 2012
- [5] Z. Song, S. P. N대, C. K. Oh, "Copper Corrosion issue and Analysis on Copper Damascence Process" Device and Materials Reliability, IEEE Trans. vol.5, No. 2, pp. 206-211, 2005
- [6] Belous, V.A., Nosov, G.I. "The Effect of Argon Ion Implantation on the Corrosion Resistance of Zirconium" ISDEIV. XVIIIth Intern. Symp., pp. 634-636, 1998
- [7] Mottine, J., Reagor, B., "The Effect of Lubrication on Fretting Corrosion at Dissimilar Metal Interfaces in Socketed IC Device Applications" IEEE Trans. vol. 8, No. 1, pp. 173-181, 1985
- [8] Venugopalan, R. Justice, T.A. Lucas, L.C. Lemons, J.E. "Galvanic Corrosion in Modular THRs : Correlating In-vitro Test Results to Observations from Retrieval Analyses" Biomedical Engineering Conf., pp.481-484, 1997
- [9] Fan, S.K., McPherson, J.W., " A wafer-level Corrosion Susceptibility Test for Multilayered Metallization" Reliability Physics Symp., pp.50-57, 1988
- [10] Mon, G., Wen, L., Meyer, J., Ross, R., Jr., Nelson, A., "Electrochemical and Galvanic Corrosion Effects in Thin-Film Photovoltaic Modules" Conf. Record of the

- Twentieth IEEE, pp. 108-113, 1988
- [11] De, S., Biris, A.S., Mazumder, M.K., Yurteri, C.U., Sims, R.A., "Surface Defects and Corrosion in Electrostatically Deposited Power Films" 37th IAS Annual Meeting. Conf., vol. 4 pp.2460-2465, 2002
- [12] Abbott, W.H., "The Corrosion of Copper and Porous Gold in Flowing Mixed Gas Enviroments" Thirty Fifth Meeting of the IEEE Holm Conf., pp. 141-146, 1989
- [13] Barton, T.F., Tuck, D.I., Wells, D.B., "The Identification of Pitting and Crevice Corrosion Usin호 a Neural network" First New Zealand Int. Two-Stream Conf., pp.325-326, 1993



정양희(Yang-Hee Joung)

1983년 2월 단국대 응용물리학과
졸업(공학사)
1985년 8월 인하대 응용물리학과
졸업(공학석사)

1993년 8월 인하대 전자재료공학과 졸업(공학박사)
1995-현재 전남대학교 전기 및 반도체 공학과 교수
※관심분야: VLSI 공정 및 반도체 물성

저자소개



문성열(Seong-Yoel Mun)

1994년 2월 경기대 물리학과
(공학사)
2006년 8월 전남대 전기및반도체
공학과(공학석사)

2011년 8월 전남대 전기및반도체공학과(공학박사)
현재 GSP Ltd., Singapore manager
※관심분야: 영상 센서 및 공정 개발



강성준(Seong-Jun Kang)

1989년 2월 인하대 응용물리학과
졸업(공학사)
1994년 8월 인하대 전자재료공학과
졸업(공학석사)

1999년 2월 인하대 전자재료공학과 졸업(공학박사)
현재 전남대학교 전기 및 반도체 공학과 교수
※관심분야: 기능성 박막, 반도체 공정 및 재료