

Al 합금막의 식각후 CHF₃ 처리에 의한 부식억제 효과

논문
11-7-3

The Effect of the Anti-corrosion by CHF₃ Treatment after Plasma Etching of Al Alloy Films

김창일*, 권광호**, 윤용선#, 백규하#, 남기수#, 장의구*

(Chang-Il Kim, Kwang-Ho Kwon, Yong-Sun Yoon, Kyu-Ha Baek, Kee-Soo Nam, Eui-Goo Chang)

Abstract

After etching Al-Cu alloy films using SiCl₄/Cl₂/He/CHF₃ 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, CHF₃ 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 CHF₃ treatment, and the layer suppresses effectively the corrosion on the surface as the CHF₃ treatment pressure increases. The corrosion could be suppressed successfully with CHF₃ treatment in the pressure of 300mTorr.

Key Words(중요 용어) : Aluminum(알루미늄), Dry Etching(건식 식각), Metal Etching(금속 식각), Corrosion(부식), Plasma(플라즈마), Passivation Layer(부동태층)

1. 서 론

VLSI 소자 제작을 위한 금속 배선 재료로서 현재 알루미늄(aluminum)이 가장 널리 사용되고 있다. 소자제작공정에서 알루미늄 건식식각공정은 우수한 비등방성(anisotropy), 높은 식각선택비(selectivity), 낮은 방사 손상(radiation damage) 및 식각후 부식(after-corrosion) 억제를 요구 하였다. 그러나 집적 회로의 제작에서 종래의 알루미늄에 토대한(Al-based) 금속배선은 전자기동(electromigration),

스트레스 이동(stress migration), 및 힐록(hillock) 형성에 의한 재현성의 저하가 심각한 문제가 되었다. Al에 Cu의 첨가는 이러한 현상을 극복하는데 효과적이었으나⁽¹⁻⁴⁾ 건식 식각에 의한 Al합금의 패터닝(patterning) 후 부식의 발생을 촉진한다고 알려졌다.⁽⁵⁾ 또한 AlSiCu, AlCu 합금 및 장벽 금속의 적층 구조의 채택에 기인하여 식각후 부식의 발생이 더욱 가속되었다. 이들 구조는 다른 금속(異種 金屬)들 사이에 국부전지를 형성하고 이러한 전지효과(battery effect)에 의하여 식각후 금속 배선의 부식을 유발하는 것으로 보고되고 있다.⁽⁵⁾ 특히 Al-Cu 혹은 Al-Si-Cu 합금막은 식각후 부식 현상에 취약하다. 이는 금속간의 접촉 전위차에 의한 전지효과로 부식이 가속되고, 식각 표면의 비휘발성 Cu 성분의 증가로 구리 염화물(copper chloride)가 형성되기 때문이다.⁽¹⁻⁵⁾ 일반적으로 Al 합금막 식각후 발생하는 부식

* 중앙대학교 전자전기공학부
(서울특별시 동작구 흑석동 221, Fax:02-812-9651
E-mail:cikim@cau.ac.kr)
** 한서대학교 전자공학과
한국전자통신연구원 반도체연구단
1998년 2월 5일 접수, 1998년 4월 30일 심사완료

현상은 식각후 시료 표면에 잔류하는 Cl기와 웨이퍼의 대기 노출에 기인하여 대기중의 수분이 반응하여 HCl을 형성하고, 다시 알루미늄과 반응하여 발생하는 현상이다.^{1,4-5)}

금속배선공정이 집적화, 미세화, 적층화되는 추세에 따라 금속식각공정에서 Al 합금막 식각후 부식 발생이 심각한 문제점으로 대두될 것으로 예상된다. Al 합금막 식각후 부식 발생을 억제하기 위해서는 부식발생 메커니즘의 규명이 선행되어야 하지만, 이에 관한 연구가 거의 이루어지지 않고 있는 실정이다.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 CHF₃ 플라즈마 처리후 금속 표면의 원소의 조성을 분석하여 Cl의 결합상태 변화를 조사하였다. 이를 토대로 Al 부식현상에 미치는 CHF₃ 플라즈마의 역할을 규명하고자 하였다.

2. 실험

비저항이 1~30 Ω·cm인 p형, 5인치 실리콘 웨이퍼를 기판으로 사용하였고, 기판을 1 : 4의 H₂SO₄ : H₂O₂ 및 10 : 1의 H₂O : HF 용액과 탈이온수로 세척한 후 420 °C에서 SiH₄ 및 O₂ 가스를 사용한 저압 화학증착법(LPCVD)으로 100 nm의 TEOS막을 증착하였다. TEOS막을 증착 시킨후 Varian 3180 스퍼터링(sputtering) 시스템을 사용하여 상온, 6 mTorr 분위기 하에서 Al-1% Cu 타겟(target)을 사용하여 800 nm 두께의 Al-Cu(1%)막을 스퍼터링하여 시료를 제작하였다.

AlCu막의 식각은 Balzers SWE 654 식각장비를 이용하여 1.97 watts/cm²의 RF 전력 밀도(power density), 600 mTorr의 반응로 압력에서 He : CHF₃ : Cl₂ : SiCl₄ = 200 : 5 : 9 : 116 sccm의 가스 플라즈마 하에서 수행되었으며, 이때 반응로 벽(wall)의 온도는 70 °C이고, 하부전극의 온도는 20 °C이었다.

AlCu막의 식각후 웨이퍼 표면에 잔류하는 Cl기를 제거하기 위하여 동일 반응로에서 50 sccm의 CHF₃ 가스로 반응로의 압력을 100, 200 및 300 mTorr에서 30 sec 동안 플라즈마 처리하였다. AlCu막의 식각후 및 CHF₃ 플라즈마 처리후 부식 발생 현상을 SEM으로 관찰하였다. 식각 전 후 및 CHF₃ 플라즈마 처리후의 시료의 표면 조성 및 화학적 결합 상태의 분석

은 VG Scientific사의 ESCALAB 200R XPS로 수행하였다. 이때 시료는 경과시간에 따른 부식 발생 현상을 파악하기 위하여 식각후 및 CHF₃ 플라즈마 처리후 동일하게 10분정도 지난후 분석을 수행하였다. 에너지원으로는 250 와트(watts)의 Mg Kα (1253.6 eV) 방사(radiation)를 사용하였으며, 시료의 표면 조성 분석을 위한 넓은 영역 스캔(wide scan) 분석은 패스 에너지(pass energy) (Ep)를 100 eV로, 검출된 원소의 화학적 결합상태 분석을 위한 좁은 영역 스캔(narrow. scan) 분석은 패스 에너지(Ep)를 20 eV로 수행하였다.

3. 결과 및 검토

그림 1은 각 시료의 CHF₃ 플라즈마 처리 압력 변화에 따른 시료 표면의 atomic % 변화를 그래프로 나타낸 것이다. CHF₃ 플라즈마 처리 압력이 증가함에 따라 F원소와 C원소의 atomic %는 급격하게 증가한 반면 Al원소와 O원소는 급격히 감소하였다. 또한 Cu, Cl 및 Si 원소는 미소하게 감소하는 경향

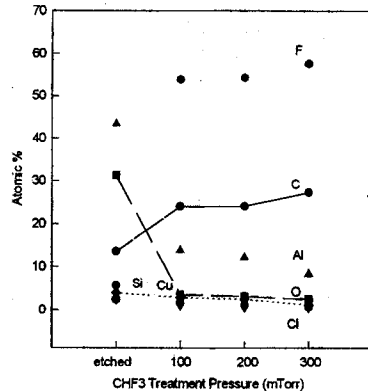


그림 1. 식각된 AlCu막의 CHF₃ 처리 조건에 따른 atomic % 변화.

Fig. 1. Atomic % changes on the CHF₃ plasma treatment condition of the etched AlCu films.

을 보이고 있다. 이러한 결과는 CHF₃ 처리 압력이 증가함에 따라 반응로의 플라즈마 내에 F 래디칼이 증가하여 Al과의 반응으로 AlF₃의 결합을 형성하는데, 이 생성물은 증기압이 극히 낮아 쉽게 이탈되지 못하고 표면에 잔류하여 부동태 역할을 하여 Al과

대기와와의 접촉을 방해하기 때문에 판단된다. 이러한 현상은 대기 노출에 의해 형성되는 O 원소의 검출량이 감소하는 것에서도 유추할 수 있는 결과이다. 이때 Al 원소가 감소하는 것으로 보이지만 Al 원소는 일정할 것으로 예상되나, F 및 C의 원소가 급격히 증가함에 따라 상대적인 감소를 보이는 것으로 판단된다.

그림 2는 식각된 AlCu박막의 CHF₃ 플라즈마 처리 압력 변화에 따른 Al 2p 넓은 영역 스캔 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 2의 (a)는 식각된 시료에서 take-off angle을 90°에서 추출한 Al 2p 좁은 영역 스캔 스펙트럼이며, (b), (c) 및 (d)는 CHF₃ 처리 압력 변화에 따른 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 2의 (a)를 살펴보면, 뚜렷한 두 개의 피크를 확인할 수 있으며, 이는 원소 Al, Al₂O₃ 및 AlF₃ 결

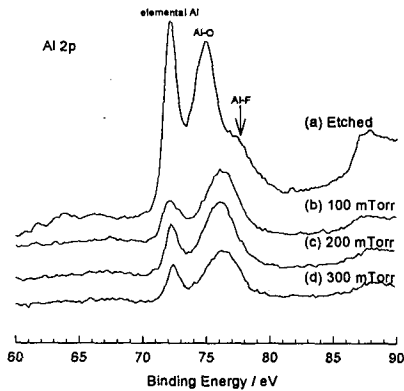


그림 2. 식각된 AlCu박막의 CHF₃ 플라즈마 처리조건에 따른 Al 2p 피크의 narrow scan 스펙트럼.

Fig. 2. Al 2p narrow scan spectra with CHF₃ plasma treatment condition of etched AlCu films.

합에 의해 형성된 것으로 판단된다. 이들은 원소 Al은 72.5 eV에서 피크가 나타나고 있다. 한편 75 및 75.4 eV에서 각각 Al-O 및 Al-Cl 결합이 존재하여 이들 결합이 혼재되어 있는 것으로 판단되나, 이의 구분이 어렵다. 그러나 Cl원소의 atomic %가 2% 내외로 존재하는 것으로부터 대부분 Al-O 결합에 기인하는 것으로 판단할 수 있다. 또한 77.5 eV에서 Al-F의 결합의 피크가 나타나고 있다. 이상의 결과로부터 식각된 AlCu박막의 표면에 존재하는 Al은 원소 Al, Al-O 및 Al-F 결합이 존재하며, 극히 미량의 Al-Cl 결합이 존재함을 알 수 있다.

그림 3은 식각된 AlCu박막의 CHF₃ 플라즈마 처리 압력 변화에 따른 F 1s 좁은 영역 스캔 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 3의 (a)는 식각된 시료에서 추출한 F 1s 좁은 영역 스캔 스펙트럼이며, (b), (c) 및 (d)는 CHF₃ 처리 압력 변화에 따른 F 1s 좁은 영역 스캔 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 3의 (a)에서 플로린(fluorine) 피크가 거의 나타나지 않았으나, 그림 3의 (b), (c) 및 (d)의 CHF₃ 플라즈마 처리 압력이 증가함에 따라 플로린 피크의 세기가 점점 증가하고 있으며, 또한 688 eV에서 검출되는

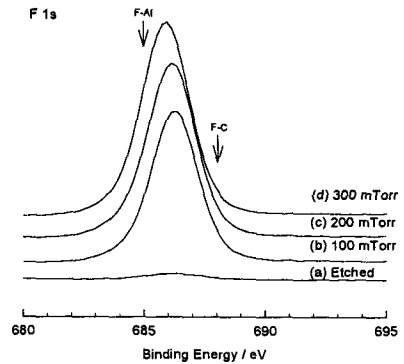


그림 3. 식각된 AlCu박막의 CHF₃ 플라즈마 처리 조건에 따른 F 1s 피크의 narrow scan 스펙트럼.

Fig. 3. F 1s narrow scan spectra with CHF₃ plasma treatment condition of etched AlCu films.

F-C 결합의 피크는 점점 감소하고 있는 반면에, 685 eV에서 검출되는 F-Al 결합의 피크는 점점 증가하고 있음을 나타내었다. 이는 CHF₃ 플라즈마 처리 압력이 증가함에 따라 반응로 내에 형성된 F 래디컬이 증가되어 시료의 표면에 노출되어 있는 Al이 F 래디컬과 반응하여 AlF₃의 형태로 결합하는데, 이의 증기압이 낮아 제거되지 못하고 잔류한다고 판단된다. 일부 Al-Cl 결합으로 잔류하는 Cl기가 카본이 반응하여 CCl_x의 가스 상태로 제거되며 이 자리를 플로린이 치환되어 CHF₃ 플라즈마 처리 압력의 증가에 따라 Al-F 결합의 증가하기 때문에 시료 표면에 잔류하여 플로린 피크가 증가하는 것으로 판단된다.

그림 4는 식각된 AlCu박막의 CHF₃ 플라즈마 처리 압력 변화에 따른 Cl 2p 좁은 영역 스캔 스펙트럼을

나타낸 것이다. 그림 4의 (a)는 식각된 시료에서 추출한 Cl 2p 좁은 영역 스펙트럼이며, (b), (c) 및 (d)는 CHF₃ 처리 압력 변화에 따른 Cl 2p 좁은 영역 스캔 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 4의 Cl 2p 좁은 영역 스캔 스펙트럼을 살펴보면, (a)의 식각된 시료에서는 Cl 2p_{3/2} 피이크가 약 199 eV에서 높게 검출되고 이보다 약 1.6 eV 정도 큰 결합 에너지에서 Cl 2p_{1/2} 피이크가 double let으로 검출되고 있다. 이후 CHF₃ 처리 압력이 증가함에 따라 Cl 2p 피이크의 세기는 점점 감소함을 확인할 수 있었다. 이러한 현상은 표면에 존재하는 Cl기가 C와 결합하여 CCl_x 가스 상태로 제거되고 일부가 F기로 치환되어 AlF₃

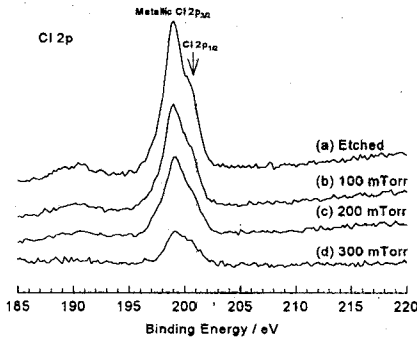


그림 4. 식각된 AlCu막의 CHF₃ 플라즈마 처리 조건에 따른 Cl 2p 피이크의 narrow scan 스펙트럼.

Fig. 4. Cl 2p narrow scan spectra with CHF₃ plasma treatment condition of etched AlCu films.

결합을 형성하기 때문에 Cl 2p 피이크의 세기가 감소하는 것으로 판단된다

그림 5는 식각된 AlCu막의 CHF₃ 플라즈마 처리 압력 변화에 따른 시료 표면의 C 1s 피이크의 좁은 영역 스캔 스펙트럼이다. 그림 5의 (a)는 식각된 시료에서 추출한 C 1s 좁은 영역 스캔 스펙트럼이며, (b), (c) 및 (d)는 CHF₃ 처리 압력 변화에 따른 시료의 스펙트럼을 나타낸 것이다. 그림 5 (a)의 식각된 시료에서는 약 285.3 eV에서 C-C/H 결합 피이크가 뚜렷하게 나타나고, 약 289.9 eV에서 C-F₁ 결합 피이크가 미소하게 검출되고 있다. 그러나 그림 5의 (b), (c) 및 (d)에서는 CHF₃ 처리 압력 증가함에 따라 결합상태가 변화하고 있다. CHF₃ 처리 압력이 증

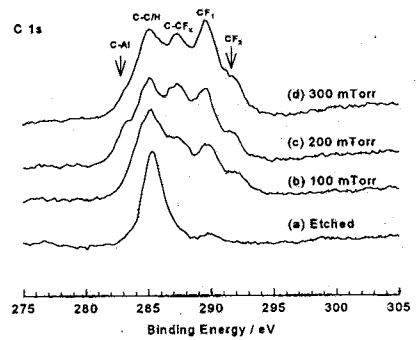
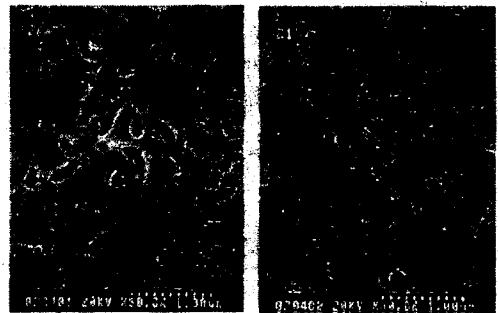


그림 5. 식각된 AlCu막의 CHF₃ 플라즈마 처리 조건에 따른 C 1s 피이크의 narrow scan 스펙트럼.

Fig. 5. C 1s narrow scan spectra with CHF₃ plasma treatment condition of etched AlCu films.



(a)Etched

(b) 100mTorr



(c) 300 mTorr

그림 6. CHF₃ 플라즈마 처리 조건에 따른 시료 표면의 SEM 사진.

Fig. 6. SEM images of surface with CHF₃ plasma treatment condition of etched AlCu films.

가함에 따라 C-C/H 결합 상태는 약간 감소하고, 287.2 eV에서 C-CF_x 결합 및 C-F₁ 결합 상태는 급격하게 증가하고, 291 eV에서 C-F₂ 결합이 미소하게 관찰되지만 CF₃ 결합은 관찰되고 있지 않다. 이는 CHF₃ 처리 압력 증가에 따라 반응로 내의 플라즈마에 형성된 CF_x 및 F 래디컬의 증가로 인하여 카본과 플로린의 결합상태가 변하여 시료 표면에 카본과 플로린의 잔류막을 형성하기 때문으로 판단된다.

그림 6은 CHF₃ 플라즈마 처리 압력에 따른 AlCu 막의 표면 변화를 SEM으로 관찰한 것이다. 그림 6으로 부터 CHF₃ 플라즈마 처리 압력이 변화함에 따라 AlCu 결정립계의 부식상태가 크게 변화됨을 보여 준다. 그림 6의 (a)에서는 부식은 대부분 결정립계에서 집중적으로 일어나는 것으로 보이나, 그림 6의 (b), 및 (c)를 비교하여 보면 CHF₃ 플라즈마 처리 압력이 증가함에 따라 100 mTorr에서는 부식이 약간 감소하였으나, 300 mTorr에서 플라즈마 처리한 시료에서는 결정립계에서 부식이 억제되고 있을 보이고 있다. 한편 그림 1에서 CHF₃ 플라즈마 처리 압력 증가에 따라 Cl atomic %가 미소하게 감소하였으며, 그림 4의 Cl 2p 좁은 영역 스캔 스펙트럼 결과에서도 Cl 2p 피이크의 세기가 점점 감소 하는 것을 보이고 있다. 이는 AlCu막의 식각후 부식의 주요 원인인 클로린이 300mTorr에서 CHF₃ 플라즈마 처리함에 따라 반응로의 플라즈마 내에 CHF_x, F 래디컬 및 카본이 형성되어 결합이 용이한 카본이 Cl과 결합하여 CCl_x의 가스상태로 제거되어 클로린의 량이 감소하고, Cl이 F과 치환되어 AlF₃ 결합을 형성하여 시료 표면에 카본과 플로린이 함유된 부동태 막을 형성하여 대기 중의 수분과의 반응을 막아주기 때문 이라고 판단된다.

4. 결 론

AlCu박막을 클로린에 토대한 가스 화학을 이용하여 식각하고, Al 부식억제 공정을 개발하기 위하여 CHF₃ 가스로 플라즈마 처리하여 이를 XPS, 및 SEM으로 분석하였다.

CHF₃ 플라즈마 처리 압력의 증가에 따라 F와 C 원소는 급격하게 증가한 반면, O, Si 및 Al 원소는 급격히 감소함을 보이고, Cl원소는 미소하게 감소하였다. 식각된 AlCu박막의 표면에 존재하는 Al은 원소 Al, Al-O 및 Al-F 결합이 존재하며, 극히 미량의 Al-Cl결합이 존재함을 확인하였다. CHF₃ 플라즈마 처리 압력의 변화에 따라 Cl atomic %는 미소하게 감소하였으며, Cl 2p 좁은 영역 스캔 스펙트럼 결과에서도 피이크의 세기가 감소함을 보이고 있다. 이는 CHF₃ 플라즈마 처리 압력의 증가에 따라 플라즈마 내에 F 래디컬과 카본이 생성되나, 카본이 결합이 용이한 Cl과 결합하여 CCl_x의 가스상태로 제거되어 플로린과 치환되거나, 카본과 플로린이 결합하여 시료 표면에 잔류막을 형성하거나, 플로린이 Al과 결합한 형태로 시료 표면에 부동태막을 형성하여 대기 노출후에도 결정립계에 존재하는 Cl이 수분과 접촉하는 것을 억제하여 부식이 진행되지 않는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. 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.
2. Y. Horike et al., "Aluminum reactive ion etching employing CCl₄+Cl₂ mixture", Jpn. J. Appl. Phys., Vol.21, No.10, pp.1412-1420, Oct. 1982.
3. J. C. Schwartz et al., "Reactive ion etching of copper films", J. Electrochem. Soc., Vol.130, No.8, pp.1777-1779, Aug. 1983.
4. 小林 等, "Al-Si-Cu合金の etching 後處理の 検討", 月刊 Semiconductor World, pp.66-69, Jul. 1988.
5. 篠原 等, "Barrier metal 構造 RIE後の after-corrosion", 月刊 Semiconductor World, pp.101-106, Apr. 1989.