

반도체용 Contact Metal의 열화에 관한 연구

공창식 · 김길무

충남대학교 공과대학 재료공학과

A Study on the Degradation of Contact Metals in the Semiconductor Devices

Chang Sik Kong · Gil Moo Kim

Dept. of Materials Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764

In order to investigate degradation of contact metals which is critical to the time to failure of devices, various Al-Cu-Si alloys were chosen, exposed to H_2 , N_2 , O_2 atmospheres at $550^\circ C$ and examined by conventional optical, scanning electron, transmission electron microscope and X-ray diffractometer. Also, the effects of moisture and Cl to these atmospheres were studied. Alloys consisted of fcc Al matrix and tetragonal Al_2Cu precipitates. No degradation was observed by SEM when alloys were exposed to O_2 gas, but a considerable amount of degradation was observed when exposed to $N_2 + H_2$ atmosphere. Thin films of Al oxide, which were continuous and seemingly protective, formed when exposed to O_2 atmosphere. But continuous films were not found when exposed to $N_2 + H_2$ gases. The addition of water vapor to these gases enhanced degradation. This was due to the aqueous galvanic corrosion around Al_2Cu precipitates. The effect of addition of Cl to these gases was to accelerate degradation.

1. 서 론

1958년 집적회로의 개발에 따라 발전하기 시작한 반도체 산업은 1980년대 부터 급속히 발전하여 미립소자에 고집적화되는 추세가 계속되고 있다.¹⁾ 고집적화에 따라 소자재료의 선택이 중요해지게 되었으며 소자재료와 접촉금속간의 상호반응이 반도체의 신뢰성에 큰영향을 미치게 되었다. 소자의 고집적화에 따라 나타나는 문제중에 multilevel contact에서 일어나는 신뢰성 문제로서는 contact level에 고전류 pulse가 반복작동 함으로서 기지(substrate)

와 피막사이의 열팽창 계수의 차이에 의해 hillock이 성장하는 문제와 기지와 metal 사이의 운동량 변화로 인해 원자가 이동하는 electromigration이 발생하는 문제가 있다.^{2~4)} 신뢰성에 미치는 중요한 인자의 다른 하나는 부품의 제조중 혹은 사용중에 contact metal의 부식 문제로서 부식에 의한 신뢰성은 85% 상대습도 85C에서 나타내는데 이를 MTF (mean time to failure)로 정량적으로 나타내면 아래식과 같다.

$$MTF = A \exp \left[-\frac{B}{H} \right] \exp \left[-\frac{Q}{KT} \right]$$

A : 상수, B : 습도의존인자, H : 상대습도 Q : 활성화 에너지

이와 같이 MTF가 수분과 온도 그리고 Cl이온 오염에 의해 영향을 받는다고 보고되고 있다.^{5~6)}

본 연구에선 신뢰성 문제중에 contact metal인 Al-Cu Si alloy을 여러가지 분위기에서 실험을 하여 최적의 내식성을 가지는 재료를 개발하고 신뢰성을 높이기 위해 부식에 의한 열화를 방지할 수 있는 작업환경을 도출하는데 그 목적을 두고 연구하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 필요한 alloy는 Al-2wt% Cu-1wt% Si과 Al-4wt% Cu-1wt% Si을 nominal composition으로 하여 arc melting furnace로 용해하여 시편을 제작하였다. 본 alloy의 기본특성은 XRD와 TEM을 이용하여 조사하였다. XRD에 의한 결정구조는 target를 Cu, intensity를 400cps로 조사하였으며, 시편에 존재할 석출상의 유무, 크기 및 시편에 존재할지도 모르는 defect를 조사하기 위해 TEM을 이용하였다. TEM으로 조사하기 위해 chemical jet polishing을 90% methyl alcohol + 10% perchloric acid을 시약으로 하여 polishing하였다. 본 alloy의 실험은 550°C로 유지된 furnace에서 O₂, H₂ 그리고 N₂+H₂ gas 분위기에서 시간에 따라 조사하였으며, 수분이 열화에 미치는 영향을 조사하기 위해 수분을 함유하는 공기중과 O₂+H₂O분위기에서 실험하였으며, Cl이온의 영향을 조사하기 위해 HCl용액-H₂O 분위기에서 20시간 실험하였다. 수분의 첨가는 각 gas를 물이 들어있는 bubbler를 통해 흘러가게 함으로써 시료에 영향을 미치게 하였다. 이상의 여러가지의 상태에서 실험한 시편은 XRD, SEM, TEM을 이용하여 분석하였다.

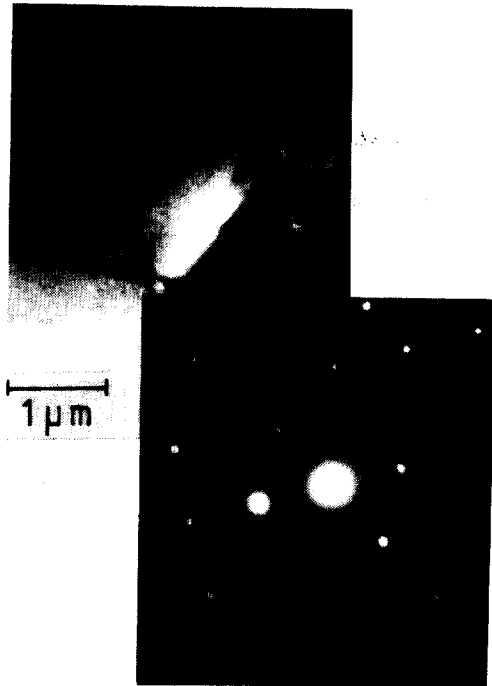
3. 실험결과 및 고찰

(1) Alloy의 기본성질

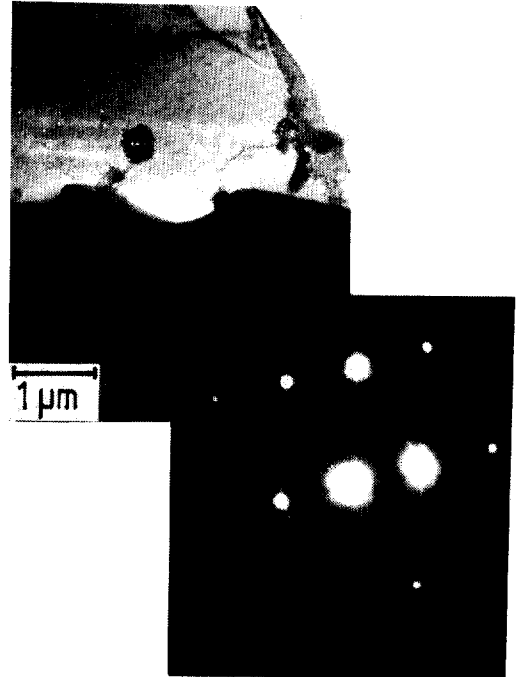
본 실험에 사용된 alloy의 미세조직은 비교적 균일하게 상을 형성하고 있었으며, 결정구조를 XRD로 조사한 결과 fcc 결정구조의 Al matrix와 tetragonal의 Al₂Cu석출상에 의한 peak를 관찰할 수 있었다. 좀더 정확한 결정구조 해석과 XRD로 검출되지 않는 미세석출물의 존재여부를 조사하기 위해 TEM으로 조사한 결과는 Photo 1에 나타났다. Diffraction pattern을 분석한 결과 Al-2wt%Cu-Si의 경우 투과면이 (013)인 fcc 결정구조와 Al-4wt%Cu-Si의 경우 투과면이 (122)인 fcc 결정구조를 가지고 있었으며, fcc의 Al matrix에 Al₂Cu 석출상의 크기는 대략 2-5 μ m크기였고 다른 defect는 관찰되지 않았다.

(2) 각 분위기에서의 반응

각 분위기에서 시험재료의 반응성을 조사하기 위해 550°C로 유지된 furnace에서 N₂, O₂, H₂ 그리고 N₂+H₂ gas 분위기에서 실험하였는데, H₂와 N₂+H₂ gas 분위기에서 실험한 결과만 Photo 2와 Photo 3에 나타났다. N₂ gas와 O₂ gas에서는 시간이 증가함에도 많은 표면의 변화를 관찰할 수 없었는데 이는 각 시험재료 표면에 AlN의 aluminum nitride와 Al₂O₃의 aluminum oxide의 표면피막을 형성시키기 때문일 것으로 사료된다. 표면피막의 형성여부를 조사하기 위해 TEM시편을 제작하여 N₂ gas와 O₂ gas에서 550°C, 1시간 실험한후 "back thinning method"로 jet polishing한후 TEM을 이용하여 조사한 결과를 O₂ gas에서 실험한 결과만 Photo 4에 나타났다. 사진에서 관찰되듯이 시험재료 표면에 Al₂O₃의 표면피막이 형성되었음을 관찰하였고 N₂ gas에서 실험한 결과 AlN의 표면피막을 형성함을 관찰할 수 있었는데 표면피막은 불균일하게 형성되어 있음을 관찰하였다.

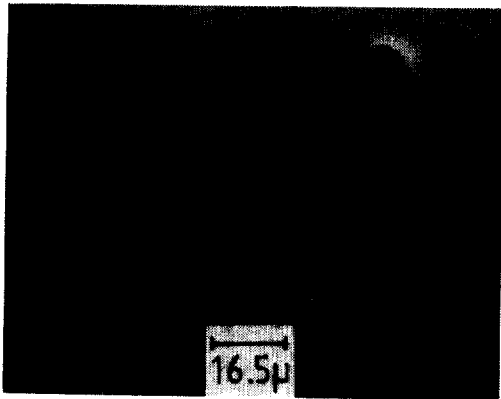


Al-2wt%Cu-Si

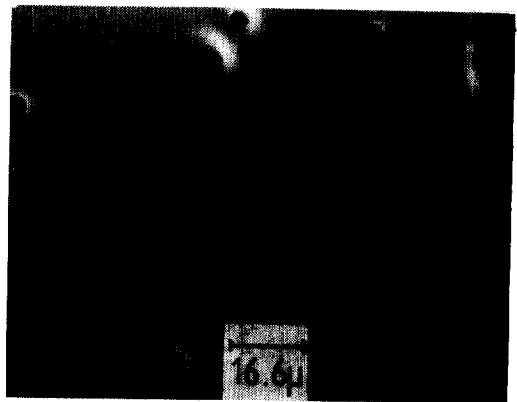


Al-4wt%Cu-Si

Photo 1. TEM micrographs and diffraction patterns of Al-Cu-Si alloys



Al-2wt%Cu-Si



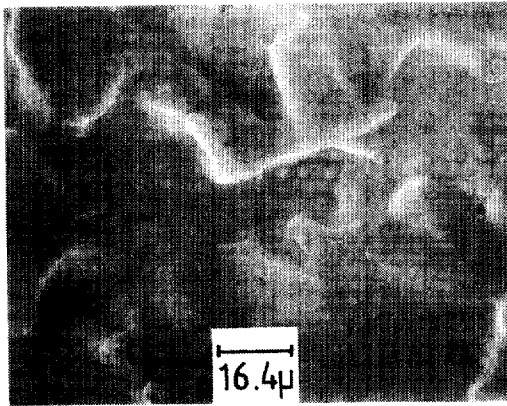
Al-4wt%Cu-Si

Photo 2. SEM micrographs of Al-Cu-Si alloys exposed to H₂ gas for 4 hours at 550 C

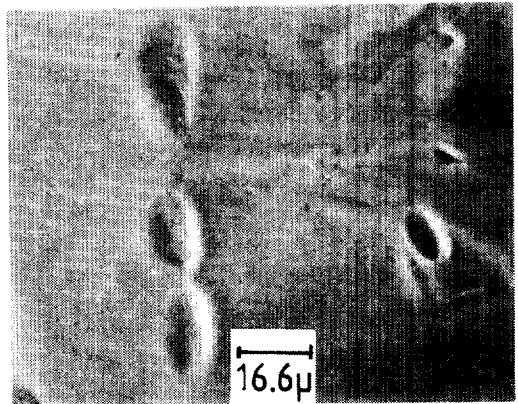
H_2 gas 분위기에서는 환원성 분위기에 의해 Al_2Cu 석출물 근처의 Al matrix에서 Al의 증발로 부식이 일어난 것으로 관찰되었으며, N_2+H_2 gas의 혼합가스 분위기에서는 Al이 질소에 대한 친화력이 크기 때문에 Al nitride를 형성하나 불균일하게 형성되어 계속적으로 시편위를 흐르는 H_2 gas의 환원성 분위기에 의해 pit 형상으로 나타내며 장시간 유지시 이 pit가 서로 연결되어 grain boundary를 따라 부식을 일으키는 현상을 관찰할 수 있었다.

일반적으로 Al-2wt% Cu-Si이 Al-4wt% Cu-Si의 경우보다 더 심한 부식을 일으켰는데 이는 기지에 Al_2Cu 석출물을 형성시킬때 Al_2Cu 에서 Cu 농

도는 약 53wt% Cu이므로 nominal composition의 Cu의 양보다 매우 높은 농도이므로 Al_2Cu 가 형성되기 위해서는 주위에 있는 Cu가 계면등을 따라 이동되어야 하므로 Al_2Cu 근처에는 Cu가 거의 소멸되게 된다. 그러므로, alloy를 부식 분위기에 유지시킬때 Al_2Cu 와 Al_2Cu 근처의 Cu가 거의 소멸된 Al matrix간에 galvanic cell을 형성시키고 수분 및 Cl 이온등의 전해질의 국소공격을 받게 되어 pit가 형성되게 된다. Al-2wt% Cu-Si의 경우가 Al-4wt% Cu-Si의 경우보다 Cu의 부족현상이 더욱 심해 심한 반응을 일으켰음을 관찰하였다. 금속의 부식에 심각한 영향을 미치는 수분의 영향을 조사

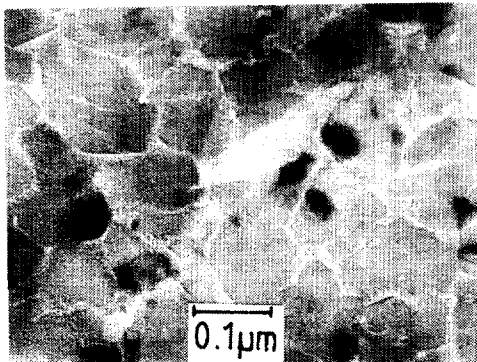


Al-2wt%Cu-Si

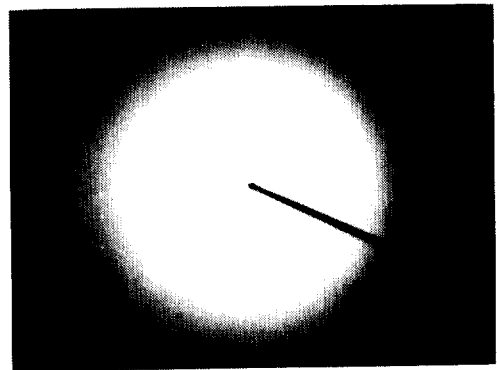


Al-4wt%Cu-Si

Photo 3. SEM micrographs of Al-Cu-Si alloys exposed to N_2+H_2 gas for 4 hours at 550°C



Image

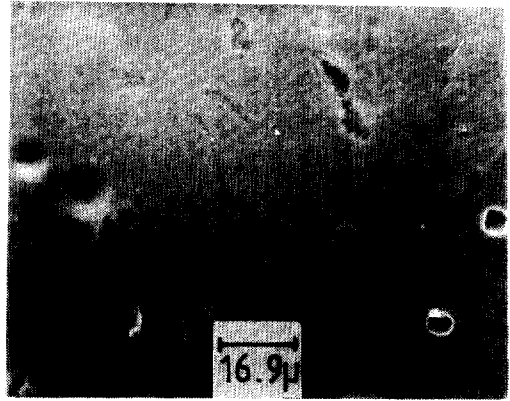


Diffraction pattern

Photo 4. TEM micrograph and diffraction pattern of Al-4wt% Cu-Si alloys exposed to O_2 gas for 1 hour at 550°C



Al-2wt%Cu-Si



Al-4wt%Cu-Si

Photo 5. SEM micrographs of Al-Cu-Si alloys exposed to O₂+H₂O gas for 20hours at 550°C

하기 위해 공기중과 O₂+H₂O gas 분위기에서 550 °C로 유지된 furnace에서 시간에 따라 조사하였는데 O₂+H₂O 분위기에서 실험한 결과만 Photo 5에 나타났다. 반응 mechanism으로는 계면에 형성된 Al₂Cu 석출물 근처에서 Cu의 소멸로 Al₂Cu와 Al간에 galvanic cell을 형성함으로써 반응이 일어난 것으로 알려져 있다.⁷⁾ 공기중에서 실험한 결과 공기중에 존재하는 O₂와 수분등의 영향으로 표면반응이 일어났으며 시간이 경과함에 따라 많은 표면변화를 일으켰다. O₂+H₂O분위기에서는 O₂와 수분의 영향으로 많은 부식을 일으켰으며 시간이 증가함에 따라 pit가 서로 연결되어 corrosion을 일으켰음을 관찰할 수 있었다. 이 실험에서 표면에 corrosion product로 알려진 Al(OH)₃의 형성을 산소가 도와줌으로서 부식을 촉진시켜 많은 부식을 일으킨다는 발표가 있으므로⁸⁾ 이 corrosion product인 Al(OH)₃의 존재여부를 조사하기 위해 O₂+H₂O 분위기에서 550°C, 1시간 유지시킨후 XRD를 이용하여 관찰한 결과 Figure 1에 나타났듯이 Al(OH)₃가 형성되었음을 관찰하였다. Plasma etching시 Cl이온이 wafer상에 잔류하여 부식을 일으키게 되는데 이 Cl이온이 부식에 미치는 영향을 조사하기 위해 550°C로 유지된 furnace에서 0.1N HCl, 0.5N HCl 농도

수용액에 N₂ gas를 흘려 보냄으로서 표면 변화를 조사한 결과를 Photo 6과 Photo 7에 나타났다. 이 경우에는 수분의 영향과 Cl이온의 영향이 중복되어 많은 부식을 일으켰으며 시간이 증가함에 따라 부식이 촉진 되었음을 관찰하였으며 HCl의 함량과 온도에 따른 변화는 SEM에 의한 관찰에 의해 별로 나타나지 않았는데 이는 HCl을 사용한 본 실험 조건에서는 Cl이온이 부식에 미치는 영향보다 수분이 부식에 미치는 영향이 더 크기 때문이다.

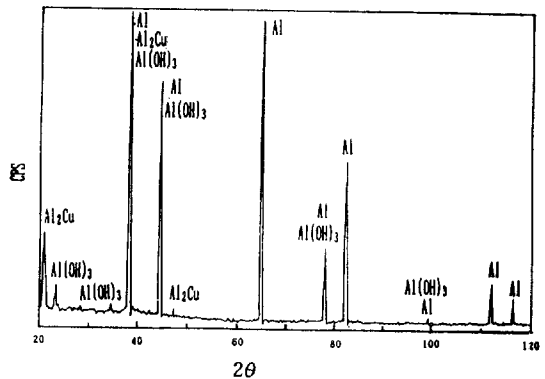
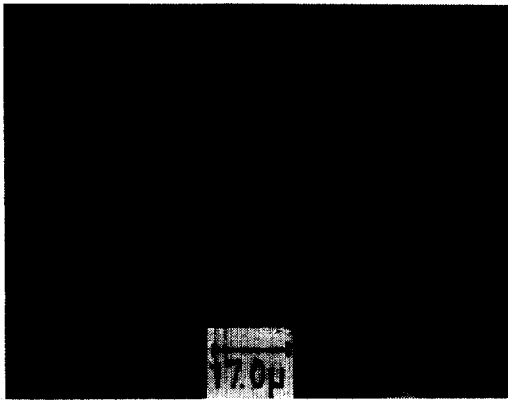
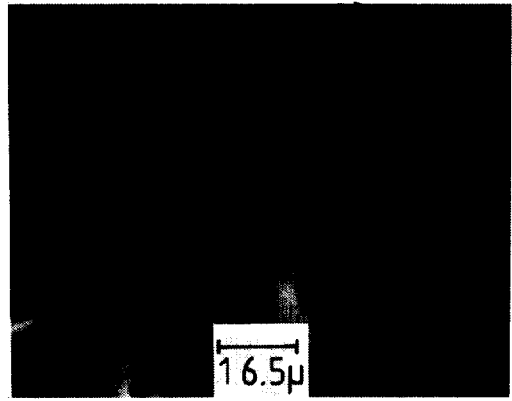


Figure 1. X-ray diffraction peak of Al-Cu-Si alloy exposed to O₂+H₂O gas for 1 hour at 550°C

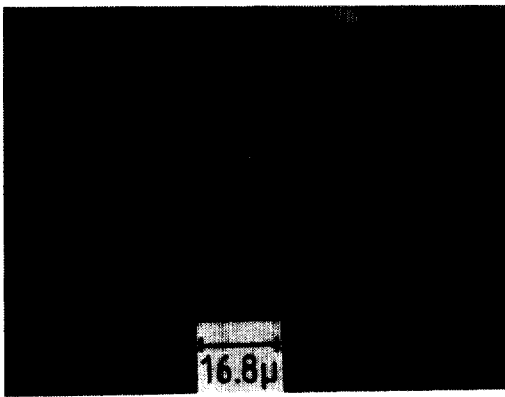


Al-2wt%Cu-Si

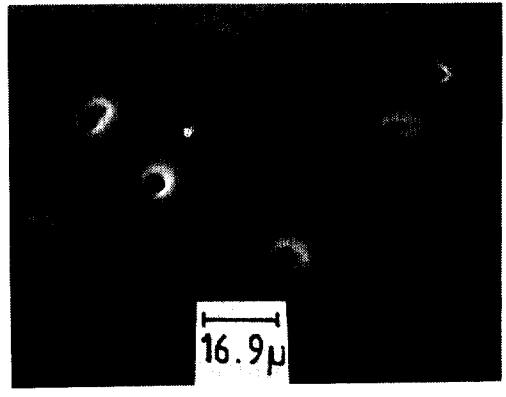


Al-4wt%Cu-Si

Photo 6. SEM micrographs of Al-Cu-Si alloys exposed to 0.1N HCl+H₂O+N₂ gas for 20 hours at 550°C



Al-2wt%Cu-Si



Al-4wt%Cu-Si

Photo 7. SEM micrographs of Al-Cu-Si alloys exposed to 0.5N HCl+H₂O+N₂ gas for 20 hours at 550°C

4. 결 론

1. 제작된 alloy는 fcc 결정구조를 가지는 Al matrix와 grain boundary를 따라서 Al₂Cu 석출상이 존재하였고, Al₂Cu석출상의 결정구조는 tetragonal 이었다.

2. N₂+H₂ 분위기에서 H₂의 환원성 분위기와 Al

의 N에 대한 친화력으로 AlN피막을 불균일하게 형성시켜 부식분위기의 국소공격을 받게 되어 표면 pit가 발생하였고, 수분함유 분위기인 공기중과 O₂+H₂O분위기에서 수분의 영향으로 많은 부식을 일으켰으며 부식은 계면에 형성된 Al₂Cu 석출물 근처에서 Cu의 소멸로 Al₂Cu와 Al간에 galvanic cell을 형성하고 수분이 전해질로 작용하여 corrosion을

일으켰으며 corrosion product로서 $Al(OH)_3$ 의 수화물이 존재함을 관찰하였다.

3. 부식에 Cl^- 이온의 영향은 표면에서의 반응을 가속시켰으나 본 실험에서는 Cl^- 이온 보다는 수분의 영향이 컸다.

4. 전반적으로 Al-4wt% Cu-Si이 Al-2wt% Cu-Si보다 나은 내식성을 나타내고 있음을 관찰하였다.

참 고 문 헌

1. S.M. Sze, *VLSI Technology*, McGraw-Hill Book Company, New York, 1988, p.466-467
2. F.D' Jeurle, L. Berenbaum and R. Rosenberg, *AIME*, 242(1968) 502
3. D.S. Hermann, M.A. Schuster and R.M. Gerber, *J. Vac. Sci. Tech.*, 9(1972) 515
4. K. V. Ravi, *Imperfections and Impurities in Semiconductor Silicon*, John Wiley, New York, 1981, p.48-54
5. S. Thomas and H.M. Berg, 23rd IEEE IRPS, (1985) 153
6. T. Turner and K. Wendle, 23rd IEEE IRPS, (1985) 142
7. H. H. Uhlig, R. W. Revie, *Corrosion and Corrosion Control*, John Wiley and Sons, New York, 1985, p.29-31
8. S. Thomas and H. M. Berg, *Micro-Corrosion of Al-Cu Bonding Pads*, Motorola, Inc.