

2003년도 한국표면공학회 춘계 학술발표회 논문 초록집

Plasma와 SAMs를 이용한 무전해 구리도금의 밀착력에 관한 연구
A Study on adhesion of electroless Cu-plating with plasma and SAMs
treatment in Si-wafer

박지환* (순천향대학교 신소재 공학과)

이종권 (순천향대학교 신소재 공학과)

송태환 (순천향대학교 신소재 공학과)

1. 서론

반도체 산업의 발전에 따라 반도체 소자의 초고집적화에 대한 요구는 더욱 더 작은 크기의 patterning기술을 필요로 하게 되었다. 현재의 photolithography방법의 경우 patterning크기가 100nm 수준이 그 한계로 드러나고 있다⁽¹⁾. 또한 지금의 알루미늄(Al)과 그 합금들의 배선편이 감소할수록 상대적으로 커지는 비저항과 신뢰도(electro migration)면에서도 문제가 되고 있다. 이러한 문제점을 안고 있는 알루미늄합금 대신 새로운 patterning재료로서의 구리(Cu)는 비저항이 매우 낮아서 항정전용량 지연시간이나 작동속도면에서 더 우수하다.

그러나 이러한 장점에도 불구하고 구리(Cu) 배선편기술을 개발하기 위해서는 몇가지 선행되어야 될 문제점이 있는데 Si wafer와 Cu 사이의 밀착력 불량, 공기중에서 산화가 그것이다.

공기중에서의 산화문제는 Cu에 산화성향이 큰 원소(Mg, Al, Ti, Cr)를 첨가하면 매우 효율적인 것으로 알려져 있다. 그러나 Si와 Cu사이의 밀착력에 대한 문제가 여전히 대두되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해 제안된 방법중의 하나가 SAMs(Self-assembled monolayers)라는 유기용매를 사용하여 wafer와 Cu 도금층간에 밀착력을 증가시키는 방법이다.

SAMs는 주어진 substrate의 표면에 자발적으로 입혀진 규칙적으로 잘 정렬된 유기분자 막으로서 구조는 substrate와 결합하는 머리부분의 반응기, 규칙적인 분자 막 형성을 가능하게 하는 몸통 부분의 긴 알칸사슬, 그리고 분자 막의 기능을 좌우하는 꼬리 부분의 작용기로 나누어져 있다.

본 실험에서는 이러한 SAMs solution인 (3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilane을 사용하여 반응기에서는 Si와 강한 공유결합을, 꼬리 부분의 반응기(-OCH₃)에서는 전해액에서 석출되는 구리(Cu)와 결합을 시킴으로서 wafer와 Cu도금층 사이의 밀착력을 향상키며, substrate인 Si-wafer와 반응기(-OCH₃)에 Helium plasma 처리로 활성화시켜 substrate와 도금층 사이의 밀착력을 향상시키려 한다

2. 실험방법

실험은 크게 세 가지로 나뉠 수 있다. 첫 번째는 시편에 SAMs처리를 하기 위한 시편의 전처리 공정과 SAMs 처리공정, 무전해 구리 도금하는 공정 나뉠 수 있다. SAMs와 plasma 처리에 따른 도금층의 밀착력을 알아보기 위해 ASTM D3359에 의한 cross hatch cutter test를 실시하였다.⁽⁴⁾ 또한 SAMs의 처리시간과 plasma 공정에 따른 표면의 상태를 H₂O의 접촉각을 이용하여 측정하였다. 순수한 Si의 표면에 SAMs를 증착시키기 위해 Si wafer를 H₂O₂와 H₂SO₄를 4:1의 비율로 섞은 용액을 100℃의 온도에서 15분간 처리하여 표면의 유기물을 제거한 후, HF에서 5분간 처리하여 표면의 자연산화막을 제거하였다. 그 후에 시편을 solution에 각

각 3, 5, 7, 9, 11시간 간격으로 침적시킨다. 침적시 조건은 습도는 40~55%, 온도는 20℃로 유지하였다. Mercapto triethoxysilane기로 구성된 SAMs solution의 제조는 toluene 20ml에 (3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilane 0.4g을 혼합한 후 10분간 대기한 후, ethanol 40ml에 formic acid 4g을 혼합한 후 30분간 대기한 후에 이 용액을 (3-Mercaptopropyl)-trimethoxysilane과 toluene이 혼합된 액에 4g을 혼합시키면 SAMs solution이 완성된다. 시편으로 사용한 Si-wafer는 8inch의 (111)방향 n-type이며, 실험에 사용된 시편은 가로, 세로 각각 1.5cm의 크기로 cutting 하여 사용하였다. SAMs막위에 구리를 무전해 방법으로 도금하였으며 도금액의 조성은 Table 1에 나타내었다. Plasma 처리는 SE Plasma 사의 SMS-0250을 사용하였고, 접촉각 측정기는 SEO사의 SEO-3A를 사용하였다.

Table 1 Compositions of electroless Cu plating bath

compositions Solution	CuSO4	NaOH	Rochells salt	Formaldehyde
Solution A	3g/100ml	4g/100ml	14g/100ml	
Solution B				10ml(37.2wt%)
Solution A : B = 10 : 1 (v/v), Plating time : 5min				

3. 결과 요약

Fig. 1 a)는 SAMs처리한 시간에 따른 접촉각의 변화를 나타낸 그래프이다. 시편을 acetone에서 3분간 초음파 세척한 후의 접촉각은 약 42°정도였으며 piranha solution과 HF에서 전처리한 후의 접촉각은 80°의 높은 접촉각을 나타내었다.

SAMs의 시간에 따른 접촉각의 변화는 5~11hr까지 60°~64°사이의 값을 나타내었다.

Fig 1 b)는 He plasma처리한 시편을 도금하였을 때의 밀착력을 나타낸 그래프이다. SAMs 처리만 한 시편에서는 5hr일 때 1B의 밀착력을 나타냈고, SHP(helium plasma treatment after SAMs)일 때에는 7hr~9hr사이가 각각 1B와 3B정도의 밀착력을 나타내었다.

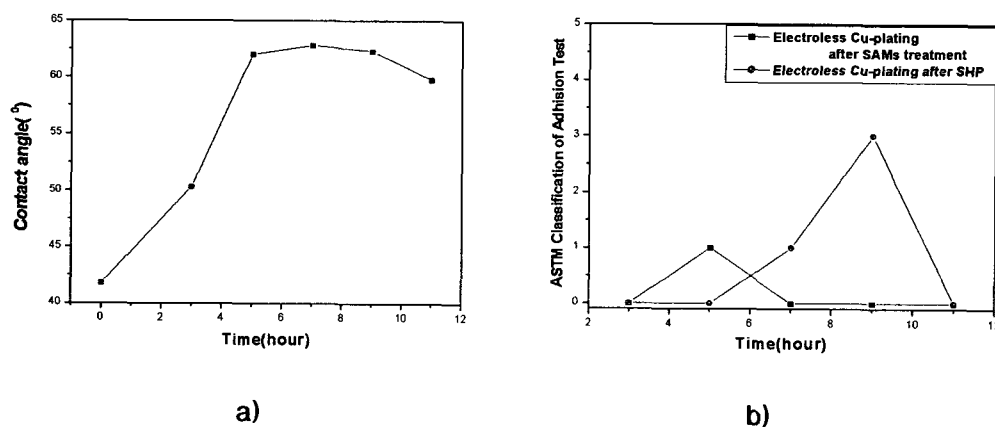


Fig. 1 The change of contact angle and adhesion as SAMs treatment time

- a) the change of contact angle
- b) the change of adhesion

반도체 소자의 기술이 발달함에 따라 회로의 배선폭은 점점 작아져 0.12 μm 이하로 줄어들어 따라 patterning기술의 중요성이 강조되고 있다.(1) 그러나 최근에 이르러서는 기존의 photolithography 방법으로는 약 100nm이하의 patterning이 그 한계로 들어남에 따라 새로운 patterning 방법의 필요성이 대두되고 있다. 또한 기존의 photolithography 방법에서 사용되는 알루미늄(Al)이나 그 합금들은 배선폭에 비해 높은 비저항값과 신뢰성(electro migration)등의 문제가 커짐에 따라 이러한 문제를 해결할 수 있는 새로운 재료의 선정이 절대적이다. 이러한 문제에 대한 새로운 patterning재료로써 비저항이 매우 낮아서(2 $\mu\Omega\text{cm}$)저항정전용량 지연 시간이나 작동속도면에서 더 우수하고, 원자량(63.5g)과 용점(1083 $^{\circ}\text{C}$)이 비교적 높아 장기신뢰성 면에서 더 좋은 특성을 보이며 게다가 기계적 특성도 비교적 우수한 구리가 많은 관심을 끌고 있다(1).

본 실험에서는 SAMs를 이용한 선택적 patterning을 위해 무전해 구리

본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위한 첫단계로서 Si-wafer 위에 각각 plasma 처리와 유기박막인 SAMs 처리를 하여 Cu-patterning을 위한 도금층의 밀착력증가에 대하여 연구하였다.

본 실험에서는 Helium과 Oxygen plasma, SAMs를 이용하여 Si-wafer 위에 무전해 구리 도금을 실시하여 각각의 조건에 따른 도금층의 밀착력변화를 살펴보았다.