

## HIQSA 농도가 60nm급 Damascene 공정의 무전해 구리 도금에 미치는 영향 The Effect of the Concentration of HIQSA on the Electroless Cu Deposition during 60nm Level Damascene Process

이주열<sup>1\*</sup>, 김덕진<sup>2</sup>, 김 만<sup>1</sup>

(1) 한국기계연구원 부설 재료연구소, 표면기술연구부  
(2) 선문대학교, 재료금속공학과

**초 록 :** 무전해 구리 도금 공정에서 첨가제로 사용되는 HIQSA 화합물이 Damascene 공정을 이용한 60nm급 trench 패턴 내 무전해 구리 배선 형성 과정에 미치는 효과를 전기 화학적 기법과 광학적 기법을 이용하여 관찰하였다. HIQSA 농도별 open circuit potential의 변화를 관측한 결과, 3ppm 수준으로 첨가되었을 때, 무전해 도금 과정 중 가장 안정한 전위가 유지됨을 볼 수 있었다. 무전해 도금액 내 HIQSA 농도가 높아짐에 따라 구리 도금층의 두께는 지속적으로 감소하였으며, 표면의 결정 크기도 감소하였다. 60nm급 trench 내 무전해 구리 도금 시, 용액 내 침적 시간 60초가 무결함 superconformal copper filling을 얻기 위한 최적 시간이었다.

### 1. 서 론

반도체 칩의 고용량화 · 고속화 요구에 대응하기 위해 금속 배선 폭의 크기가 수십 나노미터 크기로 초미세화 되고 있다. 반도체 소자 및 나노 소자의 금속 배선 폭이 감소할 수록, 또한 배선의 중횡비가 증가할수록 현행의 Damascene 공정을 이용한 구리 배선 공정은 더욱 엄격하게 제어되어야 한다. 칩 내의 yia/trench 등과 같은 나노 패턴 내에 구리 배선을 형성하는 방법으로는 크게 전기 도금법/무전해 도금법을 이용한 습식법과, CVD/PVD/ALD 등을 이용한 건식법이 있는데, 각각의 장점을 이용하여 부분적으로, 혹은 복합적으로 사용되고 있다.

본 연구에서는 무전해 구리 도금 공정을 사용하여 60nm급 trench 패턴 내에 superconformal copper filling을 형성하였으며, 본 용액 내에 혼입된 HIQSA 첨가제 농도 변화가 무전해 구리 도금 특성에 미치는 영향을 전기화학적 기법과 광학적 기법을 이용하여 관찰함으로써 공정을 최적화 하였다.

### 2. 본 론

#### 2.1 실험 방법

60nm급의 trench 내에 구리 배선을 위해 SiO<sub>2</sub> substrate 상에 barrier la er 및 seed la er 역할을 하는 NiB 층을 형성한 후, 무전해 도금법에 의해 구리 도금층을 균일하게 형성하였다. NiB 층 제조를 위해, SiO<sub>2</sub> substrate를 SPM 용액 내에서 전처리한 후, adhesion la er로써 APTES SAM 층을 형성하였고, SAM 층 상부에 NiB 층을 무전해 도금법을 이용하여 10-15nm 두께로 균일하게 형성하였다. 이후 NiB seed la er 상에 무전해 도금법으로 구리 도금층을 형성하기 위한 도금액 조성은 0.04M CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O, 0.08M gl ox lic acid, 0.08M EDTA, 1 ppm PEG-4000, 0-18 ppm HIQSA(8-H drox -7-iodo-5-quinoline sulfonic acid)로 구성되었다.

무전해 구리 도금 과정의 전기화학적 특성을 관찰하기 위해 open circuit potential을 측정하였고, 구리 도금층의 두께, 표면 형상 및 단면 형상은 FIB/FE-SEM로써 관찰하였다.

#### 2.2 전기화학적 특성

그림 1은 무전해 구리 도금 과정 중 혼입된 HIQSA 농도를 달리하였을 때 관찰된 open circuit potential 변화를 기록한 것이다. HIQSA가 첨가되지 않았을 경우, 가장 낮은 mixed potential 값이 얻어졌으며, 시간에 따른 변이도 뚜렷하였다. 한편, HIQSA의 첨가에 의해 mixed potential은 양전위 방향으로 이동하였고, 3ppm 이상의 HIQSA 혼입 시 거의 유사한 open circuit potential 변이 거동을 나타내었다. 특히, 3ppm의 HIQSA 첨가시, 무전해 도금 공정 중 가장 안정한 전위가 유지되는 것을 볼 수 있는데, 이는 균일한 구리 도금층 형성과 안정적 도금속 관리에 있어 유리함을 의미한다.

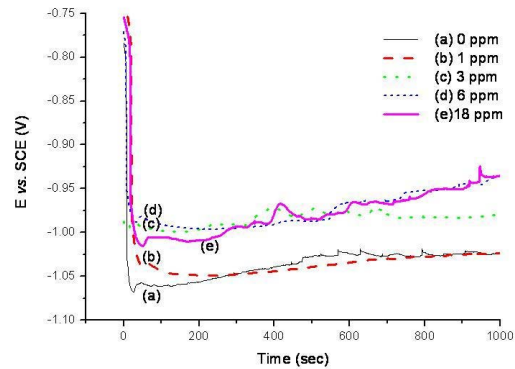


그림 1. 구리 무전해 도금 과정 중 HIQSA 농도 변화에 따른 open circuit potential 변화

#### 2.3 도금 속도

HIQSA 농도 변화가 무전해 구리 도금층 형성 속도에 미치는 효과를 측정하기 위해, 다양한 농도의 HIQSA가 혼입된 무전해 구리 도금액 내에 Cu sputtered SiO<sub>2</sub> substrate (Cu sputtering thickness = 100nm)를 5분간 침적하였다. 그림 2를 보면, HIQSA는 무전해 도금 속도를 저해하는 첨가제의 특성을 보이며, 첨가된 양에 따라 도금층 형성 속도가 지속적으로 감소함을 볼 수 있다.

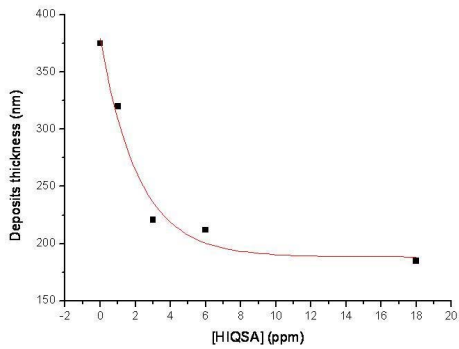


그림 2. 구리 무전해 도금 과정 중 HIQSA 농도 변화에 따른 도금층 두께 변화

### 2.4 표면 특성

그림 3은 무전해 구리 도금액 내 HIQSA의 농도 변화에 따른 무전해 구리 도금층의 표면 형상 변화를 FE-SEM(x50,000)로 측정된 결과다. HIQSA가 혼입되지 않은 도금액 내에서 형성된 무전해 도금층은 도금 속도가 빨라 비교적 큰 grain 크기로 성장한 반면, HIQSA 혼입량이 많아질수록 도금이 천천히 이루어져 grain size가 감소하는 것을 볼 수 있다.

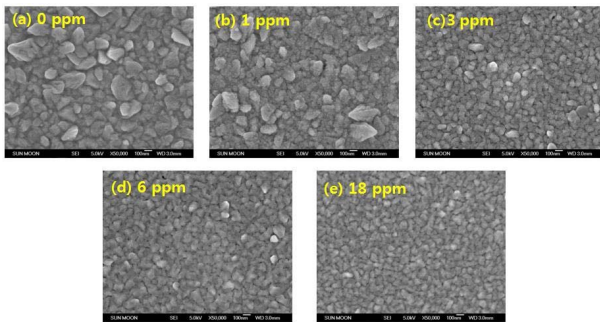


그림 3. 구리 무전해 도금액 중 HIQSA 농도 변화에 따른 구리 도금층의 표면 형상 변화

### 2.5 구리 배선 형성 특성

그림 4는 무전해 구리 도금액 중 HIQSA 첨가량을 3ppm으로 하였을 때, 침적시간에 따른 60nm급 trench NiB seed/SiO<sub>2</sub> 시편의 도금 형상 변화를 본 것이다. 60nm급 trench pattern은 상기 용액 내에서 60초 내에 superconformal copper filling이 이루어졌고, 침적 시간이 길어짐에 따라 barrier layer 경계 부분에서 defect가 발생할 뿐 아니라, grain size도 증가하는 것으로 나타났다.

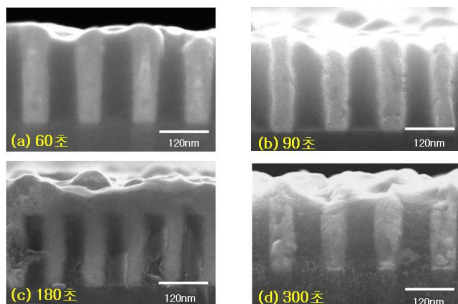


그림 4. 도금 침적 시간에 따른 구리 배선 형성 특성

## 3. 결 론

무전해 구리 도금액에 첨가된 HIQSA의 농도에 따라 구리 이온의 전기화학적 특성뿐만 아니라, 표면 특성과 도금 속도도 변화함을 관찰되었다. 또한, 최적의 HIQSA 혼입 조건에서 60nm급 trench 패턴의 superconformal copper filling이 60초 이내에 매우 균일하게 완성되었다.

## 참 고 문 헌

- [1] M. Hasegawa, Y. Negishi, T. Nakanishi, T. Osaka, "Effect of Additives on Copper Electrodeposition in submicrometer Trenches", J. Electrochem. Soc., 152(4), C221, 2005.
- [2] H.-H. Jusu, K.-H. Lin, S.-J. Lin, J.-W. Yeh, "Electroless Copper Deposition for Ultralarge Scale Integration", J. Electrochem. Soc., 148, C47, 2001.