

전해 도금 공정에서 유기 첨가제의 열화와 그 영향 규명

Degradation of organic additives and its influences on copper electrodeposition

최승희^{a*}, 김명준^a, 김광환^a, 김희철^a, 전영근^a, 김수길^b, 김재정^a
^{a*}서울대학교 화학생물공학부(E-mail: jkimm@snu.ac.kr), ^b중앙대학교 융합공학부

초 록: 본 연구에서는 구리 도금액 구동 과정에서 부반응으로 수반 되는 첨가제의 분해 현상에 대해 연구하고, 분해 메커니즘과 부산물의 영향에 대해 고찰하였다.

1. 서론

구리 전해 도금은 우수한 막질을 가진 구리 박막을 저렴한 공정 단가로 제조할 수 있다는 장점을 가져 반도체 배선 형성 및 동박 제조, PCB 기판 제조 등에 널리 사용되고 있다. 일반적으로 도금액은 구리 이온, 지지 전해질 및 소량의 유기 첨가제로 구성되어 있다. 여기서 유기 첨가제는 구리 표면에 흡착하여 도금 박막의 광택화, 평탄화를 일으키고 반도체 배선 공정 및 PCB 기판 제조 공정에서 바닥 차오름 현상을 유도하는 중요한 공정 변수이며, 이들의 농도 모니터링은 도금액 성능 관리의 핵심적인 요소이다. 본 연구에서는 구리 전해 도금 공정에서 사용되는 대표적인 가속제(accelerator)인 bis-(3-sulfopropyl) disulfide (SPS)와 감속제(suppressor)인 poly(ethylene glycol-propylene glycol) (PEG-PPG)의 분해 메커니즘 및 분해 산물의 영향을 고찰하였다.

2. 본론

SPS가 포함된 도금액을 구동시키는 경우 SPS는 화학적/전기화학적 산화/환원 과정을 거치며 Figure 1과 같이 3-mercapto-1-propane sulfonic acid (MPSA)와 1,3-propane disulfonic acid (PDS)로 분해가 되었다. 이에 따라 도금액 구동 시간이 길어질수록 SPS의 농도 감소 및 MPSA와 PDS 농도의 증가가 관찰되었으며, 도금액의 전기화학적 특성 변화 및 성능 열화가 수반 되었다. 최종 생성물은 산화물인 PDS로 밝혀졌으며 이들은 구리 표면과의 covalent bond를 가능케 하는 황(S) 작용기가 존재하지 않아 도금액의 전기화학적 특성 및 전착된 박막 특성에 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다. 한편 PEG-PPG 역시 도금액의 구동 과정에서 산화되어 backbone의 헤리가 나타났고 이에 따라 분자량 감소가 수반되었다. 이러한 변화로 인해 PEG-PPG가 구리 표면으로 흡착되는 세기가 약해져 SPS로의 빠른 displacement가 관측이 되었고 이는 Figure 2와 같이 구리 도금박막의 uniformity와 grain size에 영향을 주었다.

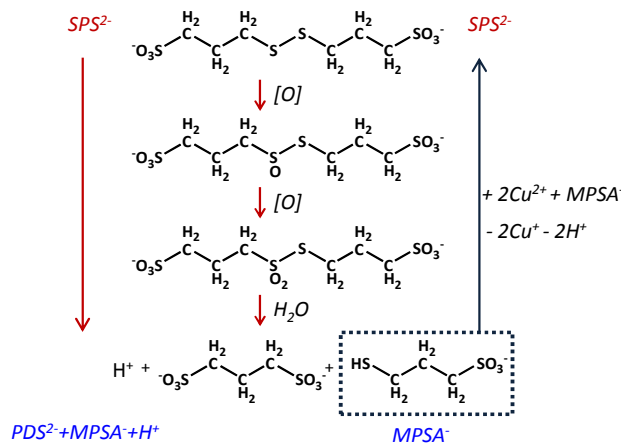


Fig. 1. Decomposition mechanism of SPS

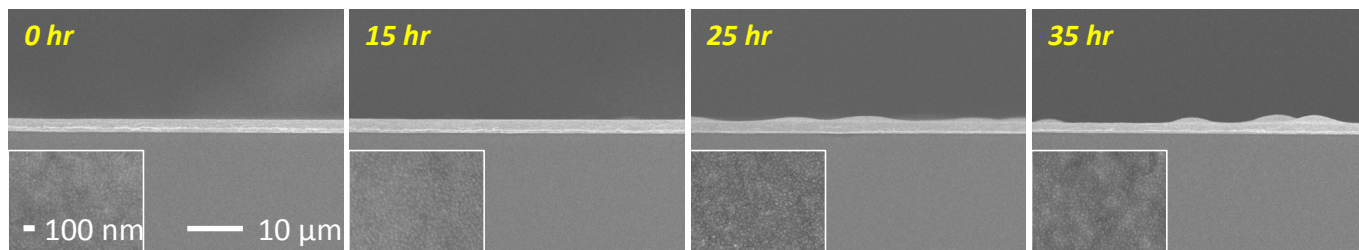


Fig. 2. Morphology of Cu films after electrodeposition with fresh and aged solution.

3. 결론

본 연구에서는 첨가제 분해 현상의 메커니즘을 연구하고 관리 방향에 대해 모색하였다. SPS의 최종 부산물인 PDS는 도금 막질 및 전기화학적 특성에 큰 영향을 미치지 못하였으나 PEG-PPG의 분해로 인한 도금액 내부 suppressor의 평균 분자량 감소는 도금 막질의 uniformity, grain size, resistivity 등에 큰 영향을 미쳤다. 따라서 이를 모니터링 하고 통제하기 위한 관리 방안이 필요하다고 사료 된다.

참고문헌

1. S. Choe, M. J. Kim, H. C. Kim, S. K. Cho, S. H. Ahn, S.-K. Kim, and J. J. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, 160(2013), D3179.
2. S. Choe, M. J. Kim, H. C. Kim, T. Lim, K. J. Park, K. H. Kim, S. H. Ahn, A. Lee, S.-K. Kim, and J. J. Kim, *J. Electroanal. Chem.*, 714-715(2014), 85.