

전기구리도금에 미치는 Mercapto화합물의 전기화학적 특성

손상기[†] · 이유용* · 조병원** · 이재봉* · 이태희

연세대학교 화학공학과, 국민대학교 금속공학과*

한국과학기술연구원 나노환경연구센터**

(2001년 8월 17일 접수: 2001년 9월 27일 채택)

The Electrochemical Characteristics of Mercapto Compounds on the Copper Electroplating

Sang Ki Son[†], Yoo Yong Lee*, Byung Won Cho**, Jae Bong Lee* and Tae Hee Lee

Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea

*Department of Metallurgy & Materials Engineering, Kookmin University, Seoul 136-702, Korea

**Nano Eco Research Center, KIST, P.O.Box 131, Sungbuk, Seoul, 136-650, Korea

(Received August 17, 2001 : Accepted September 27, 2001)

초 록

황산원자를 포함하는 mercapto 화합물은 도금시 전착속도를 증가시키는 첨가제로 알려져 있는데, 이 중 4가지의 mercapto 화합물을 선정하여 농도를 변화시켜가며 Hull cell test, Haring-Blum cell test, cathodic polarization, EQCM(Electrochemical Quartz Crystal Microbalance)등을 이용하여 도금특성 및 throwing power를 알아보았다. Cathode polarization 및 EQCM을 통한 구리 전착량을 알아본 결과 4가지의 mercapto 화합물 중 3-mercapto-1-propanesulfonic acid가 activator로서 가장 적당하였으며, 그 농도가 20 ppm에서 throwing power를 증가시키고, 농도 및 활성 과전압이 오직 Cl⁻만 포함되었을 때보다 cathodic scan시 100 mV 만큼 shift되어 증착속도를 증가시킴을 알 수 있었다.

Abstract : The electrochemical characteristics of mercapto compound additives on the copper electroplating for semi conductor metalization were investigated. Mercapto compounds including sulfur atom is known that they activate deposition rate in electroplating. Four different types of mercapto compounds were chosen with different concentration and both the characteristics of plating and throwing power were investigated by electrochemical experiments such as Hull cell test, Haring-Blum cell, cathodic polarization, EQCM(Electrochemical Quartz Crystal Microbalance). 3-Mercapto-1-propanesulfonic acid among 4 different mercapto compounds was regarded as the most proper activator with the results of the mass change of Cu metal deposited on electrode by cathodic polarization and EQCM. The overpotential was more shifted to 100 mV in the concentration of 20 ppm than the solution with only Cl⁻ in cathodic scan.

Key words : EQCM, Additive, Electroplating, Cathodic polarization

1. 서 론

최근 반도체산업은 소자의 대용량화를 추구하기 위해 집적회로의 배선폭이 감소하고 배선길이는 증가하는 추세에 있다. 금속제품의 성능을 향상시키고 부가가치를 높이기 위하여 금속의 표면처리 기술을 요하고 있는데 소지금속의 1차 도금 또는 구리의 우수한 성질을 이용하기 위해 구리도금이 많이 행하여지고 있다. 특히 구리도금 업계에서 널리 사용되고 있는 산성 구리도금욕중에서 작업이 간단하고 유지와 관리가 용이하고 불순

물의 영향이 비교적 적은 이유로 황산동 전기도금이 많이 사용되어지고 있다. 기존의 Al배선의 electromigration과 높은 저항 때문에 Al을 대체할 배선재료로 떠오르는 것이 Cu이다.¹⁻³⁾ 전기도금은 단순한 공정, 안정성, 저가, 짧은 공정시간, 낮은 증착 온도, 고순도의 박막, 낮은 비저항값을 제공하여 ULSI 공정에 적합한 증착법이라 할 수 있다. 특히 구리는 전기저항이 매우 적고, 가격이 저렴하여 전기도금이 잘 이루어진다.

이러한 성공적인 전기도금에 필요한 변수들은 seed layer의 구조, 전류파형, 첨가제 영향등이 있다. 이 중 첨가제의 영향에 대해 살펴보면, 초기에 황산구리 도금액에 유기 고분자와 염소 이온을 첨가하는데, 그 역할은 구리의 전착 두께를 향상시키고,

[†]E-mail: oriom@kist.re.kr

매끄럽고 탄력있는 구리를 얻기 위함이다. 집적회로에서는 우선적으로 void의 생성을 막는데 필요한 역할을 하며, 곧 super-filling을 가능케 한다.⁴⁻⁶⁾

도금용액중의 첨가제에는 전착반응을 촉진시키는 activator와 억제시키는 suppressor가 있는데, 대표적인 activator로는 황산원자를 포함하는 mercapto functional group의 수용성 유기산이며, 국부적으로 그들이 흡착되는 부분의 전류를 증가시켜 전착을 촉진시킨다. 한편 suppressor에는 웨이퍼 전면에 걸쳐, 특히 염소이온이 존재하는 가운데 전류를 억제하는 막을 형성시키는 역할을 하는 carrier와, 낮은 농도로 도금액에 첨가되어 황산이나 영동에 의한 물질전달이 돌출된 표면과 모서리에 더 효과적으로 전류를 억제시키는 leveller가 있다.

본 연구에서는 황산원자를 포함하는 mercapto 화합물의 첨가제가 음극의 분극특성과 구리 전착량에 미치는 영향을 Hull cell test, Haring-Blum cell, cathodic polarization curve와 EQCM(Electrochemical Quartz Crystal Microbalance)을 이용하여 전기화학적으로 분석해 보았다.

2. 실험 방법 및 장치

2.1. Hull cell test

Hull cell 도금조 중 267 ml 표준 Hull cell을 사용하여 실험하였고, 음극으로는 광택구리를, 양극으로는 인이 포함된 황동을 사용하였다. 음극은 도금전 10%로 희석시킨 염산에 30초 동안 etching 한 후 증류수로 수세를 거쳐 도금을 하였고, 양극은 표면의 산화막을 제거하기 위해, 매 실험이 끝난 후 연마, 탈지, 수세를 거쳐 실험하였다. 기준전극은 SCE(Saturated Calomel Electrode, 포화칼로멜 전극)를 사용하였다.

전류는 1 A(2 A/dm²)를 인가해 주었고, 도금시간은 300초이었다.

전해질은 황산구리 용액(CuSO₄ · 5H₂O)에 전도도를 좋게 하기 위해 황산(H₂SO₄)을 첨가하였으며, 첨가제의 효과를 향상시키기 위해 소량의 HCl을 첨가시켰다.

위의 용액에 4가지의 mercapto 화합물을 10, 20, 50, 100 ppm으로 농도를 변화시켜가면서 실험하였다.

다음의 Fig. 1(a)는 본 연구에서 사용한 267 ml의 Hull cell 조의 모식도이다.

2.2. EQCM 및 순환전류전압법

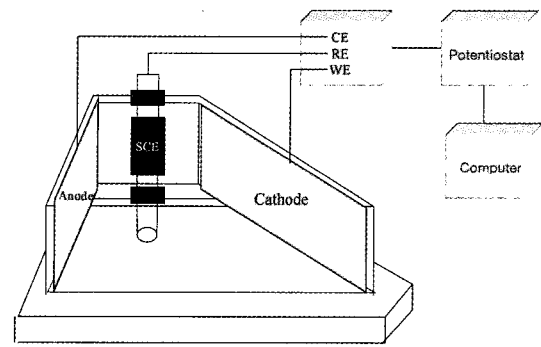
본 연구에 사용된 EQCM은 Fig. 1(b)와 같이 발진회로, frequency counter, power supply로 구성되었으며, 이를 EG & G사 Princeton Applied Research potentiostat/galvanostat 273과 연결하여 data를 GPIB를 통해 PC로 실시간 측정하였다. 또한 수정진동자(Seiko EG & G model QA-AM9-PT) 9 MHz, AT-cut된 수정진동자를 working electrode로 사용하였고, frequency counter는 최대 20 KHz의 변화폭까지 측정 가능하였다.

Reference electrode는 SCE(Saturated Calomel Electrode)를 사용하였고, counter electrode는 Pt mesh를 사용하였다. 작업전극과 기준전극의 거리는 일정하게 유지시켜 IR drop에 의한 변화를 최소화하였다.

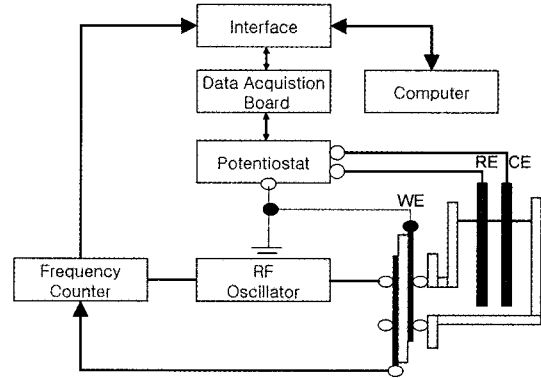
첨가제는 Hull cell 시험에서와 마찬가지로 4가지의 mercapto 화합물을 10, 20, 50, 100 ppm으로 농도를 변화시켜 가면서 음극에 전착되는 구리의 양을 살펴보았다.

작업전극은 10%의 희석된 HCl 용액에 수초동안 etching한 후 탈이온수로 세정하였다.

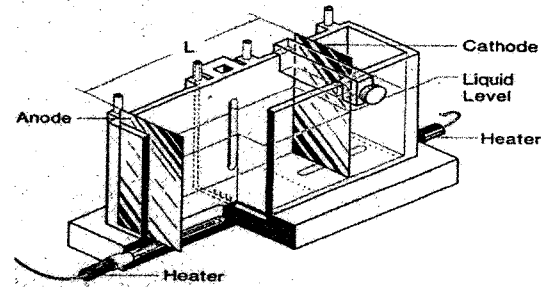
인가전위 범위는 OCV를 기준으로 0 V~-0.55 V(vs. SCE)까지



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. Experimental Apparatus. ((a) Hull cell (b) EQCM (c) Haring Blum cell)

주었고, 10 mV/sec의 scan rate로 교반이 없는 상태로 상온에서 실시하였다.

2.3. 음극 분극 시험

음극 분극 시험은 위의 EQCM 실험에서와 같은 도금 용액과 전극을 사용하였으며, 단지 인가전위 범위는 한계전류밀도를 나타내는 범위인 -0.9 V까지 20 mV/sec로 주사하였다. 이 때 주의하여야 할 것은 전극의 위치가 항상 똑같아야 한다는 것이다. 왜냐하면, 작업전극과 기준의 전극의 위치에 따라 초기 개전압이 바뀔 수 있으며, 기하학적 위치에 따라 변하는 1차 전류분포에 영향을 미칠 수 있기 때문이다.

2.4. Haring-Blum cell

Haring-Blum 실험조는 두 음극과 하나의 양극의 거리를 각각 달리하여 그 전착량을 구해 throwing power를 구하는 것인데, 본 연구에서 사용된 실험조는 다음의 Fig. 1(c)에서 보는 바와 같다.

Throwing power를 알 수 있는 여러 방법 중 Haring-Blum cell을 이용하여 throwing power를 구하였다. 다음의 Fresh식을 이용하여 TP(%)를 구하였다.⁷⁾

$$TP(\%) = \frac{(K - M) * 100}{(K + M - 2)}$$

K: 양극으로부터 두 음극으로의 전류 배분비, 즉 거리의 비의 역수

M: 두 음극의 금속 석출량의 비, 즉 A/B (양극과 가까운 극이 A)

음극의 크기는 10 cm×6 cm의 광택구리를 사용하였으며, 양극으로는 Hull cell과 마찬가지로 인이 포함된 황동을 이용하였다. 도금시간은 300 sec, 인가전류는 1 A로 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Hull cell의 도금 결과

4가지의 mercapto 화합물을 10, 20, 50, 100 ppm의 농도로 변화시켜 가면서 Hull cell 시험을 한 결과, Table 1(a)에서와 같은 도금상태를 나타내었다.

Table 1(b)는 DIN 부호라고 명칭하는 시편의 도금상태를 나

타내는 약정된 기호이다. 시편에서 광택부분이 넓으면 넓을수록, 넓은 전류밀도범위에서 광택효과를 나타낸다.

Table 1(a)에서 보는 바와 같이, 오직 Cl⁻만이 첨가된 용액에서는 전류밀도가 2 A/dm²에 이상의 고전류밀도에서는 탐(burnt)과 무광택(dull)의 영역이 존재하고, 그 이하의 저전류밀도에서 광택성을 보였다. 하지만, mercapto 화합물이 첨가되었을 때에는 오직 Cl⁻만이 첨가된 용액에서 보다 넓은 전류밀도 범위에서 광택영역이 넓어지고, 탐이나 무광택영역이 작아짐을 볼 수 있었다. 특히 2-mercaptobenzothiazole과 3-mercapto-1-propane-sulfonic acid를 20 ppm의 농도로 첨가하였을 때 가장 넓은 전류밀도 범위에서 좋은 광택성을 나타내었다.

하지만, 그 이상의 농도를 첨가하였을 때에는 burnt 부분이 증가하는 것으로 보아, 20 ppm이 가장 적절한 농도로 사료된다.

3.2. EQCM와 CV를 이용한 구리전착량 변화

CV를 통해 첨가제가 전류에 미치는 영향을 Fig. 2에서, EQCM을 통해 첨가제가 구리 전착량에 미치는 영향을 Fig. 3에서 보여주고 있다. 오직 Cl⁻만을 첨가한 용액에서는 -0.5 V까지는 별다른 전류의 변화가 없다가 -0.5 V 이상에서 급격한 환원전류가 흐름으로써 약 70 μg의 질량증가를 보이다가 backward scan시 -0.35 V에서부터는 산화전류에 의해 전류가 감소됨을 볼

Table 1. Electroplated surface appearance of CuSO₄ electroplating solution with various additive and its concentration by Hull cell test ((a) Result of Hull cell test, (b) DIN Symbol)

	6 4 3 2 1 0.5 0.1 (A/dm ²)			
	2-Mercapto benzothiazole	2-Mercapto benzimidazole	3-Mercapto-1-propanesulfonic acid	3-Mercapto propionic acid
Only Cl ⁻				
10 ppm				
20 ppm				
50 ppm				
100 ppm				
(a)				
	Burnt	Semi-bright	Bright	Dull
	Pitted	Cracked	None	Streaked
(b)				

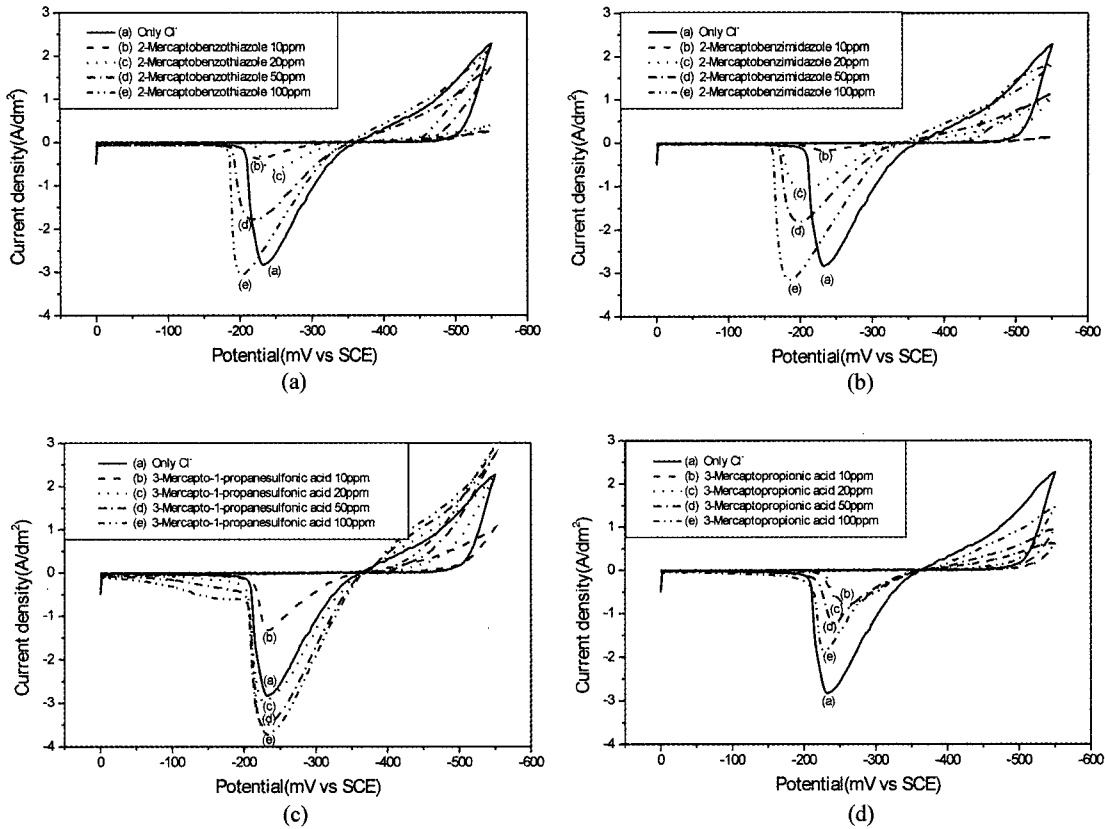


Fig. 2. Cyclic voltammogram of CuSO_4 electroplating solution with various additive and its concentration.

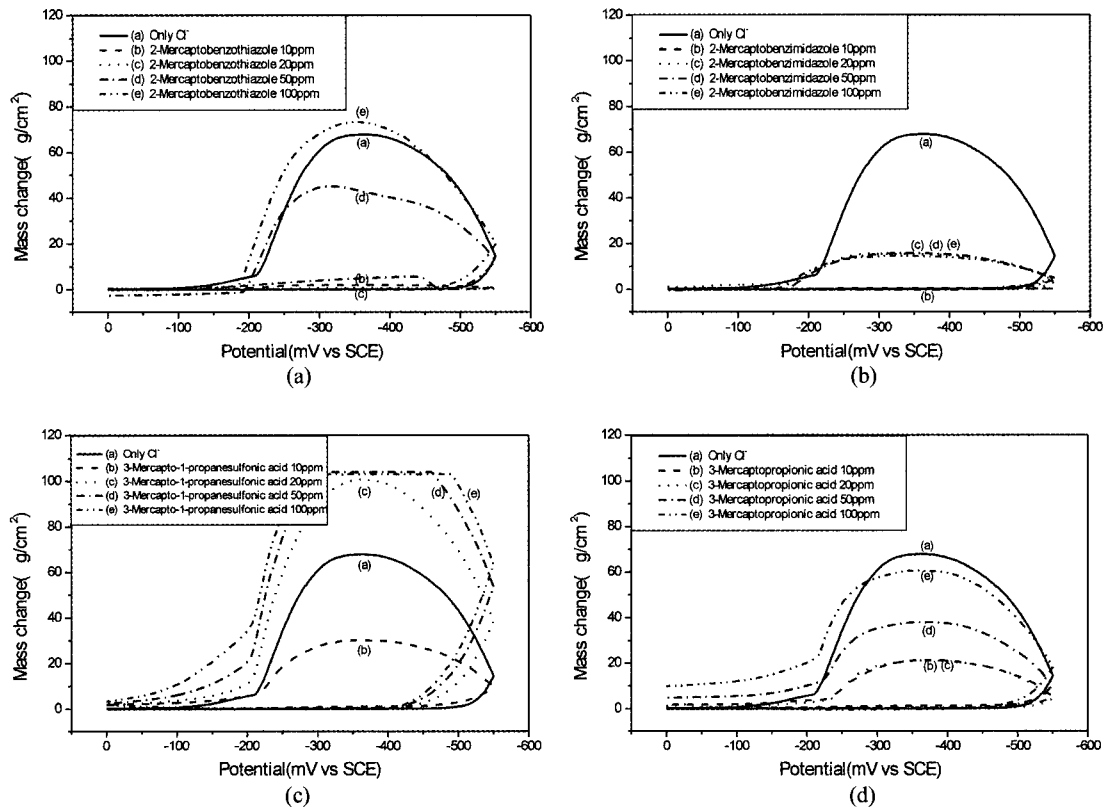


Fig. 3. Mass change-voltage characteristics of CuSO_4 electroplating solution with various additive and its concentration.

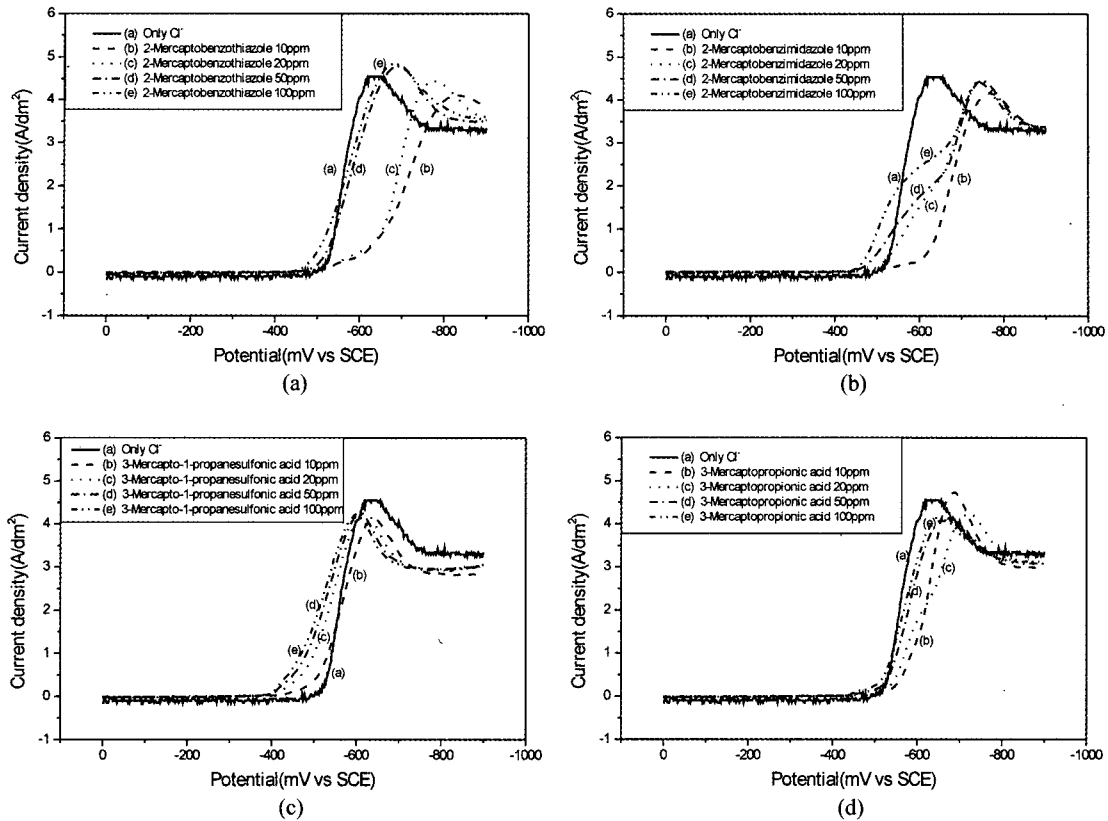


Fig. 4. Current-voltage characteristics of CuSO_4 electroplating solution with various additive and its concentration.

수 있었다. 2-mercaptobenzothiazole를 첨가한 용액에서는 100 ppm 이하에서는 오히려 전류가 감소하여 구리전착량이 Cl^- 만을 첨가하였을 때보다 줄어들었으며, 100 ppm 이상이 되었을 때 전착속도의 증가를 보인 것으로 보아 diffusion에 의해 가장 큰 영향을 받는다고 사료된다.

2-mercaptobenzimidazole를 첨가한 용액에서는 전위가 높아짐에 따라 오히려 전류가 감소하여 activator의 효과보다는 leveler의 특성을 보였다. 3-Mercapto-1-propanesulfonic acid를 첨가한 용액에서는 10 ppm 이하에서는 전류가 줄어 구리 전착량이 감소됨을 볼 수 있었으나, 그 이상의 농도에서는 현저한 전착량 증가를 가져왔다. 3-mercaptopropionic acid를 첨가한 용액에서는 2-mercaptobenzothiazole, 2-mercaptobenzimidazole의 경향과 비슷하게 오히려 전류억제의 역할을 하는 것으로 나타났다.

따라서, 4가지의 mercapto첨가제중 activator로서 가장 유력한 mercapto 화합물은 3-mercaptopropionic acid이라는 것을 알 수 있으며, 첨가제 내 황산원자가 포함되어 있다고 해서 모두 국부적인 전류의 증가를 가져오는 것이 아니라는 것을 알 수 있다.

여기서 눈여겨 보아야 할 것은 도금의 전착속도를 높이는 activator로 작용하는 mercapto 화합물 첨가제의 적정농도범위는 20~50 ppm 이라는 것이고, Hull cell에서 알아본 첨가제의 광택 효과와 구리 전착량 증가와는 항상 일치하는 것은 아니라는 것이다.

3.3. 음극 분극 시험 결과

구리도금용액의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 음극 분

극곡선을 구한 결과 Fig. 4와 같이 나타났다. 오직 Cl^- 만 첨가된 용액에서는 -0.5 V 근처에서 구리이온이 금속으로 환원되는 것을 볼 수 있으며, 2-mercaptobenzothiazole가 첨가된 용액에서는 10 ppm시 확인한 전류억제의 효과를 보이다가 첨가제의 농도가 증가할수록 전류가 증가함을 볼 수 있는데, 100 ppm의 고농도에서도 Cl^- 만을 첨가한 용액보다 분극저항이 큼을 알 수 있다.

2-mercaptobenzimidazole와 3-mercaptopropionic acid를 첨가한 경우를 살펴보면, 위의 2-mercaptobenzothiazole를 첨가하였을 때와 유사한 분극곡선을 보였으며, 3-mercaptopropionic acid의 경우는 앞의 EQCM과 CV의 실험결과와 일치하는 20 ppm 이상의 농도에서 Cl^- 만을 첨가했을 때보다 100 mV 앞서 환원전류가 흐르는 것을 관찰할 수 있고, 확인한 분극저항이 감소함을 볼 수 있었다. -0.7 V에서 2.0 A/dm²의 한계 전류밀도를 나타내었고, 약 -0.55 V에서는 Cu^{2+} 가 Cu 로 환원됨을 알 수 있었다.

3.4. Throwing power 및 Current efficiency

전극반응 $A + ne \rightarrow A'$ 와 관련된 전류밀도는 Butler-Volmer 식에 따라 계산될 수 있다. 과전압이 작은 경우, Butler-Volmer 식이 다음의 선형방정식으로 표현될 수 있다.

$$i = \frac{-i_0 n F \eta}{RT}$$

여기서, i 와 i_0 : 전류밀도와 교환전류밀도, T : 온도, F : 패러데이 상수, η : 과전압, n : 이동전자수를 각각 나타낸다. 과전압 η 는 $\Delta\Phi - \Delta\Phi_0$ ($\Delta\Phi$ 와 $\Delta\Phi_0$ 는 평형상태에서 전극과 용액사이의

Table 2. Exchange current density of CuSO₄ electroplating solution with various additive and its concentration

종류	농도	Additive Concentration(ppm)			
		10 ppm	20 ppm	50 ppm	100 ppm
2-Mercaptobenzothiazole	0.08	0.1	0.64	0.71	
	(mA/cm ²)				
2-Mercaptobenzimidazole	0.055	0.325	0.375	0.52	
3-Mercapto-1-propanesulfonic acid	0.725	0.875	0.895	0.905	
3-Mercaptopropionic acid	0.283	0.375	0.605	0.675	

Table 3. Charge-transfer resistance of CuSO₄ electroplating solution with various additive and its concentration

종류	농도	Additive Concentration(ppm)			
		10 ppm	20 ppm	50 ppm	100 ppm
2-Mercaptobenzothiazole	0.8(Ω)	0.64	0.1	0.09	
2-Mercaptobenzimidazole	1.11	0.2	0.17	0.12	
3-Mercapto-1-propanesulfonic acid	0.09	0.07	0.07	0.07	
3-Mercaptopropionic acid	0.23	0.17	0.1	0.09	

Table 4. Throwing power of CuSO₄ electroplating solution with various additive and its concentration

종류	농도	Additive Concentration(ppm)			
		10 ppm	20 ppm	50 ppm	100 ppm
2-Mercaptobenzothiazole	46.6%	30.7%	40.3%	49.1%	
2-Mercaptobenzimidazole	53.4%	11.6%	87.3%	65.5%	
3-Mercapto-1-propanesulfonic acid	53.2%	46%	40%	35.6%	
3-Mercaptopropionic acid	46.7%	40%	46.7%	53.3%	

Table 5. Current efficiency of CuSO₄ electroplating solution with various additive and its concentration

종류	농도	Additive Concentration(ppm)			
		10 ppm	20 ppm	50 ppm	100 ppm
2-Mercaptobenzothiazole	98%	97%	98%	97%	
2-Mercaptobenzimidazole	99%	99%	99%	99%	
3-Mercapto-1-propanesulfonic acid	99%	99%	99%	99%	
3-Mercaptopropionic acid	99%	90%	94%	95%	

전위차)이다.

위 식에 따라서 kinetics와 관계있는 교환전류밀도(i_0)와 전하 이동저항(R_{ct})를 구하여 Table 2와 Table 3에 활성과전압에 대한 전류의 영향을 비교해 보았다.

Table 4는 4가지의 mercapto 화합물을 각각의 농도로 용액에 첨가하였을 때, throwing power의 변화를 보여주고 있다. 균일 전착성을 나타내는 throwing power는 2-Mercaptobenzimidazole 50 ppm에서 87.3%의 높은 균일전착성으로 가장 크게 나

타났다. 즉, 2-Mercaptobenzimidazole이 다른 첨가제보다 전류를 억제시키는 능력이 다른 첨가제보다 더 뛰어나다는 것을 알 수 있다.

구리이온의 농도, 전류 밀도, 첨가제의 농도와 같은 도금에 미치는 변수들이 본 연구에서 실험되었다.

Table 5에서 보는 것과 같이 전류효율은 패러데이 법칙에 잘 적용되어, 첨가제의 농도에 따라 크게 전류효율이 변하지 않았지만, 구리이온의 source가 되는 황산구리용액의 농도에 따라 크게 좌우될 거라 예상할 수 있다.

이상의 결과로부터, activator로서 가장 적당한 mercapto 화합물은 3-Mercapto-1-propanesulfonic acid이고 이에 적절한 농도는 20 ppm으로 결론을 내렸다.

4. 결 론

본 연구에서는 mercapto 화합물이 전기도금에 미치는 영향을 전기화학적으로 분석함으로써, 향후 반도체 배선용 전기구리도금에 쓰이는 첨가제의 선택 및 적정농도를 알아보는 데 목적을 두었다.

Hull cell 시험 및 Haring Blum cell을 통해 각 mercapto 화합물의 광택성 및 균일 전착성을 나타내는 throwing power는 2-Mercaptobenzothiazole의 50 ppm에서 87.3%의 높은 균일전착성을 나타내었는데, 이는 activator의 역할보다는 도금면 전체에 전류가 고르게 분포하게 하는 leveller의 특성이 더 강한 것으로 나타났다. 이러한 광택효과가 전착속도와 어떠한 관계가 있는지 EQCM과 CV곡선을 통해 알아보았는데, 4가지의 첨가제 중 activator로서 우수한 3-Mercapto-1-propanesulfonic acid만이 광택효과와 전착속도를 증가시키는 결과를 나타낸 것으로 보아, 광택성과 전착속도는 항상 일치하는 것만은 아니라는 것을 알 수 있었다.

Activator로서 가장 적당한 mercapto 화합물은 3-Mercapto-1-propanesulfonic acid이고 이에 적절한 농도는 20 ppm으로 결론을 내렸다.

참고문헌

1. S. Venkatesan, A. V. Gelatos, V. Misra, *Tech. Dig. Int. Conf. Electron Devices Meeting*, IEEE, Piscataway, 769 (1997).
2. D. Edelstein, J. Heindenreich, R. Goldblatt, *Tech. Dig. Int. Conf. Electron Devices Meeting*, IEEE, Piscataway, 773 (1997).
3. V. M. Dubin, C. H. Ting, R. Cheung, R. Lee and S. Chen, *Proc. of the Conf. on Advanced Metallization and Interconnect Systems for ULSI Applications*, Materials Research Society Press, Pittsburgh, PA, 1998, 405 (1997).
4. S. P. Murarka, *MRS BULLETIN* **18**, 46 (1993).
5. S. P. Murarka and R. J. Gutmann, *Thin Solid Films*, **236**, 257 (1993).
6. R. L. Jackson, E. Broadbent, T. Cacouris, A. Harrus, M. Biberger, E. Patton, T. Walsh, *Solid State Technol.* **41**, 50 (1998).
7. H. Haring and W. Blum, *Trans. Electrochem. Soc.*, **44**, 313 (1923).