

유기박막을 이용한 Si기판상의 구리피복층 형성에 관한 연구

박지환* · 박소연* · 이종권* · 송태환* · 류근걸* · 이윤배* · 이미영**

Plating of Cu layer with the aid of organic film on Si-wafer

Ji-hwan Park*, So-yeon Park*, Jong-kwon Lee*,
Tae-hwa Song*, Kun-kul Ryoo*, Yoon-bae Lee*, Mi-Young Lee**

요약 본 논문에서는 Si wafer와 Cu사이의 밀착력을 증가시키기 위해 Si wafer전처리 후 plasma와 SAMs처리 방법에 의한 Cu도금의 형성에 관한 방법을 설명하였다. Si wafer를 Piranha solution과 0.5% HF처리 후 유기박막인 SAMs과 plasma를 이용하는 방법으로 wafer와 Cu층 사이의 밀착력을 증가시켰다. 도금층의 밀착력은 scratch test로 측정하였으며, AFM을 이용해 시편에 형성된 패턴의 형태를 관찰하고 SEM과 EDS를 이용해 시편의 조직을 관찰하였다. 그 결과 Si wafer를 O₂, He, SAMs를 혼합처리 했을 때 밀착성이 가장 우수하였다.

Abstract In order to improve the adhesion properties of copper, MPS(3-mercaptopropyltrimethoxysilane) organic film were employed. The plasma pretreatment in pure He or He/O₂ mixed gas environment greatly increased adhesion force. Adhesion force was measured by scratch test with nano indenter. Microstructures and surface roughness were observed with scanning electron microscope(SEM). The characteristics of MPS layer for pretreatment were studied with flourier transform infrared spectroscope(FT-IR) and contact angle tester. The heighest adhesion was achived in the specimen pretreated with mixed plasma and MPS coating, which was 56mN. Other specimen showed lower value by 20% to 30%. The roughness of substrate was not affected by the bonding strength of copper plating.

Key Words : MPS(3-mercaptopropyltrimethoxysilane), plasma, SAMs

1. 서 론

Patterning을 위한 lithography 방법은 반도체 제조의 핵심기술로서 최근 십년간 눈부신 발전을 해왔으나 최근들어 patterning resolution이 nm크기로 줄어들면서 많은 어려움을 겪고 있다. 특히 nano patterning 기술은 장치, 시약 등의 기술비용이 크고 photoresist로 이용되는 고분자의 한계, 그리고 느린 patterning속도 등 여러 가지 크고 작은 문제점이 있다[1]. 그중에서 가장 문제가 되는 점이 patterning 재료로 주로 쓰이는 알루미늄(Al)과 그 합금들이다. 알루미늄 합금들은 배선 폭이 감소할수록 상대적으로 커지는 비저항과 신뢰도면에서 문제가 되고 있다[2].

이러한 문제점을 안고 있는 알루미늄 합금 대신 새로운 patterning 재료로서의 구리(Cu)는 비저항이 매우 낮

아서 저항, 정전용량, 지연시간이나 작동속도면에서 더 우수하다[3]. 그러나 구리(Cu) 배선기술을 개발하기 위해서는 몇가지 선행되어야 될 문제점이 있는데 Si wafer와 Cu 사이의 밀착력 불량, 공기중에서 산화가 그것이다. 공기중에서의 산화물체는 Cu에 산화성향이 큰 원소(Mg, Al, Ti, Cr)를 첨가하면 매우 효율적인 것으로 알려져 있으나, Si와 Cu사이의 밀착력에 대한 문제가 여전히 대두되고 있다.

이러한 문제를 해결하기 위해 제안된 방법중의 하나가 substrate와는 강한 공유결합을 하고 기능화 된 말단기는 Cu와 선택적인 반응을 하는 SAMs(self-assembled monolayers)라는 유기용매를 사용하여 wafer와 Cu 도금층간에 밀착력을 증가시키는 방법이다[4-7].

본 실험에서는 이러한 유기물 3-Mercaptopropyltrimethoxysilane을 사용하여 반응기에서는 Si와 강한 공유결합을, 꼬리 부분의 반응기(-OCH₃)에서는 전해액에서 석출되는 구리(Cu)와 결합을 시킴으로서 wafer와 Cu도금층 사이의 밀착력을 향상하며, substrate인 Si-wafer와 반응기(-OCH₃)에 plasma 처리로 활성화시켜

*순천향대학교 신소재화학 공학과
**유전공학과
E-mail : jude823@nate.com

substrate와 도금층 사이의 밀착력을 향상시키고, 이를 nano indenter와 FT-IR을 사용하여 밀착력을 정량화 시키고 SAMs의 반응기를 살펴보았다.

2. 실험방법

2.1 시편 전처리

실험에 사용한 시편은 P-type (100)방향의 silicon wafer를 15×15mm의 크기로 잘라서 사용하였다. 시편의 전처리는 아세톤에서 5분간 초음파세척을 하고 증류수에서 세척한 후 N₂ gas를 이용하여 물기를 제거한 후, 시편의 유기물을 제거하기 위해 황산(H₂SO₄)과 과산화수소(H₂O₂)를 기본으로 하는 piranha 용액에서 100°C로 15분간 처리하였다. 이때 H₂SO₄과 H₂O₂의 비율은 4:1의 비율로 제조하였다. 그 후 증류수를 이용하여 세정한 후 N₂ gas로 물기를 제거한다. HF를 이용하여 silicon wafer에 생성된 자연산화막을 제거한 후에는 증류수를 이용하여 세정후 N₂ gas로 물기를 제거하는 과정을 2회 반복하였다.

2.2 Plasma 처리 및 접촉각 측정

Silicon wafer와 유기박막 사이의 밀착력을 향상시키기 위해 시편의 표면에 He를 기본으로 하는 plasma처리를 하였다.

O₂ gas 혼합에 따른 밀착력의 변화를 알아보기 위해 He gas에 O₂ gas를 각각 1%, 5%, 10%씩 첨가하여 혼합 gas에 따른 밀착력의 변화를 알아보았다. 또한 전처리 및 plasma 처리후에 FT-IR과 접촉각을 측정함으로써 시편의 표면특성을 관찰하였다.

2.3 SAMs 용액 및 무전해 구리도금액의 제조

SAMs 용액을 제조하기 위해 사용된 시약은 95%의 3-mercaptopropyltrimethoxysilane(MPS)로써 Aldrich사의 시약을 구입하여 사용하였다. Toluene 20ml에 MPS를 0.4g 첨가한 용액과 ethanol 40ml에 95%의 formic acid를 0.4g을 첨가한 용액을 제조하였다. Ethanol과 formic acid를 혼합한 후 30분간 대기하고 이 용액을 toluene과 MPS의 혼합용액에 0.4g을 첨가한

후 5분간 대기하여 SAMs 용액을 제조하였다.

무전해 구리도금을 위한 도금액의 조성을 Table. 1에 나타내었다. 도금액과 환원제의 조성을 각각 10:1(v/v)의 비율로 하여 도금하였다.

3. 결 과

3.1 전처리에 따른 접촉각과 표면거칠기의 변화

전처리에 따른 접촉각의 변화를 Fig. 1에 나타내었다. HF에서 처리한 시편의 접촉각은 77°로 가장 높았다. 이는 HF가 자연산화막을 제거한 후 표면에 H층이 생성되어 높은 접촉각을 나타낸다. 전처리한 시편을 O₂가 1%첨가된 혼합 플라즈마 처리후의 접촉각이 7°로 가장 낮았다. 전처리후 유기박막을 coating한 뒤에는 대부분의 시편들이 대략 50~60°사이의 접촉각을 갖는 것으로 관찰되었다. 이는 SAMs의 alkyl group이 일정한 각도를 가지면서 배열되므로 전처리후 유기박막의 coating 후 접촉각의 변화는 유기박막의 배열로 인한 것이라 판단된다. 또한 SAMs의 적정 접촉각이 일반적으로 45~50°로 알려져 있는 것을 감안할 때 유기박막인 SAMs의 coating은 O₂가 1%첨가된 플라즈마 처리 후가 가장 적절하다고 판단된다.

3.2 전처리에 따른 밀착력

O₂를 1%첨가한 plasma를 첨가하였을 때 시편의 밀착

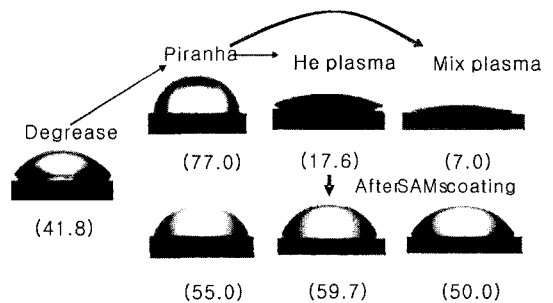


Fig. 1. The change of contact angle.

Table 1. Compositions of bath for electroless Cu-plating

comp. solution	CuSO ₄ · 5H ₂ O	NaOH	Rochelle salt	Formaldehyde
Solution A	30g/l	40g/l	140g/l	.
Solution B	.	.	.	100ml
	Metal sulfate	pH adjuster	Complexing agent	Reducing agent

력은 55.2mN으로 가장 높은 밀착력을 보였다. Fig. 2를 보면 O₂ gas의 첨가비율이 5%, 10%씩 높아 질수록 도금이 쉽게 떨어져 나가는 도금 불량 상태가 되었다.

표면에 SAMs를 코팅하였을때의 밀착력은 38.1mN으로 plasma만 처리한 시편의 밀착력과는 별다른 차이를 보이지 않았으나 plasma처리 후 SAMs coating한 시편의 밀착력은 증가하였다. 그중에서는 산소를 1%첨가하여 plasma처리한 시편의 경우에는 밀착력이 35.8mN에서 55.2mN으로 19.2mN의 밀착력이 증가하였다.

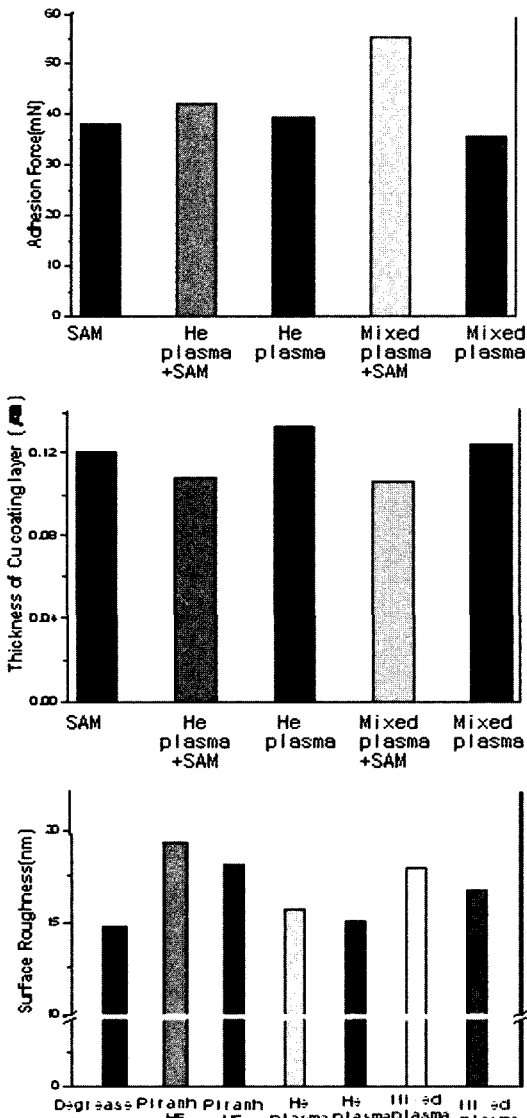


Fig. 2. Results of nano indenter scratch test. (Thickness of coating layer)

전처리에 따른 도금두께의 변화에서 전체적인 도금 두께의 차이는 무전해 도금의 특성상 별다른 차이를 보이지는 않았다. He plasma처리후 SAMs coating을 한 시편의 도금두께는 0.133μm로 가장 두꺼웠으며, O₂가 1%섞인 plasma처리를 한 후, 도금을 하였을 경우가 0.106μm로 가장 두께가 얇았다.

3.3 도금층의 미세조직 관찰결과

Fig. 3(a)의 SAMs coating한 시편의 미세조직은 plasma만 처리한 시편들과 비교하였을때, grain size는 plasma만 처리한 시편들보다 작았으며, 치밀한 구조를 나타내었다. 이러한 plasma처리는 SAMs coating한 후의 도금층에도 영향을 준다. Fig. 3(a)의 SAMs coating 후 도금한 시편의 모습과 각각의 plasma처리와 SAMs coating을 하고 난 후, 도금된 시편 Fig. 3(d, e)의 표면을 비교하면 Fig. 3(d, e)에서 관찰된 도금층은 균일하고 치밀한 양상을 나타낸다.

그러나 He plasma처리와 SAMs coating한 후에 도금한 시편의 모습 Fig. 3(d)을 He + O₂ plasma처리와 SAMs coating한 후에 도금한 시편의 모습 Fig. 3(e)과

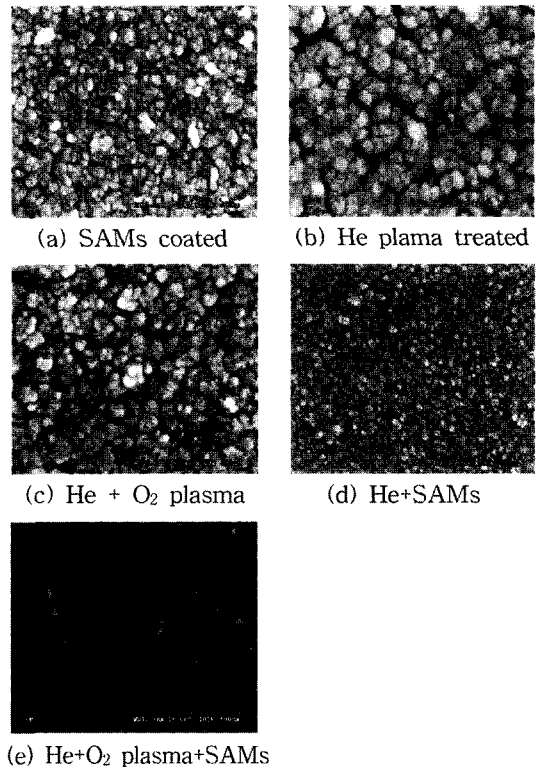
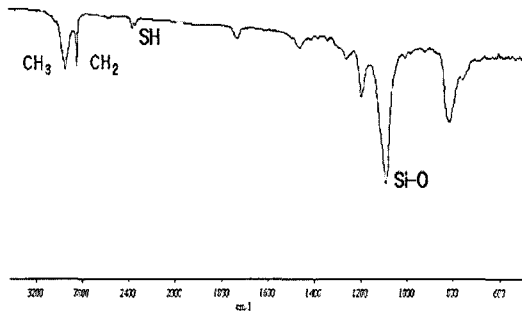
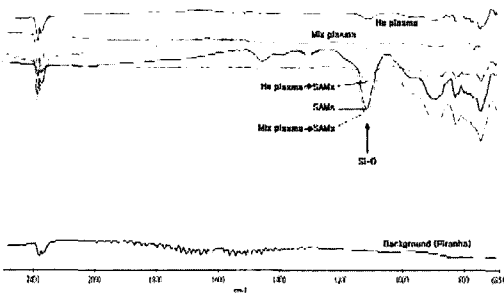


Fig. 3. The surface morphology of Cu coating layer treated each pretreatment conditions.



(a) FT-IR peak of MPS(liquid) measured on NaCl crystal.



(b) FT-IR peak of MPS coated on specimen

Fig. 4. Results from FT-IR measured on specimen.

비교하면 Fig. 3(e)의 도금표면이 더 조대한 모습을 갖는 것을 알 수 있다.

3.4 표면의 특성평가

Fig. 4에서 각각의 전처리 한 시편을 background와 비교할 때 가장 큰 차이는 Si-O결합의 peak들이다. O₂가 1%첨가된 plasma처리를 하였을 경우 Si-O의 결합의 양이 가장 많았으며, 이때 가장 우수한 밀착력을 나타내었다. 가장 좋은 밀착력을 갖는 이유중의 중요한 인자는 plasma 처리로 시편표면의 radical이 유기물과 반응하여 좋은 밀착력을 갖는 것으로 생각된다.

4. 결 론

Si 기판위에 Cu의 도금성에 대한 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

1. 시편을 plasma처리할 경우 접촉각은 감소하였으며 helium에 O₂를 1% 첨가해 mixed gas plasma 처리를 하였을 때 접촉각은 7°로 그 효과가 가장 좋았다.

2. SAMs coating 혹은, plasma 처리는 Si wafer위에 구리도금을 가능하게 하였다.

3. SAMs coating후 생성된 도금층의 표면거칠기는 약 50%정도 증가하였다.

4. 도금속도는 0.1μm/5min로 전처리 조건은 도금속도에 영향을 주지 않은 것으로 판단된다.

5. Mixed gas plasma처리 후 SAMs coating을 하였을 때 56mN의 가장 높은 밀착력을 얻을 수 있었다.

6. SAMs coating에 의해 Si wafer 와 Cu 도금층 사이의 밀착력의 증가는 micro contact printing(μCP)을 이용하여 Si wafer위에 nanoscale의 선택적인 Cu도금에 적용이 가능하다고 판단된다.

참고문헌

- [1] 성영모, 정덕용, “자리조립 단분자 막과 나노 패터닝”, 고분자과학기술, 제10권4호, 1998.
- [2] 최창희, 이효정, 민석홍, 김기범, 이동렬, “ULSI 금속 배선용 구리의 전착”, J. Kor. Inst. and Mater. Vol. 36, No. 10, 1998.
- [3] 박영준, “구리배선의 electro migration 신뢰성”, 재료마당, 제14권6호, 2001.
- [4] Nuzzo, R. G., Allara, D. L. Am, Chem. Soc., 1983.
- [5] 이강무, “Si(100)표면 위에서의 혼합 자기조립 단분자막”, 충북대학교 석사학위 논문, 2001.
- [6] Linford, M. R., Fenter, “P., Eisenberger P. M., E. D. J. Am”, Chem. Soc., 2001.
- [7] Ulman, A. “An Introduction to Ultrathin Organic Films”, Cambridge University Press Cambridge, 1994.