

Seed 금속의 종류와 두께에 따른 구리 전착층의 표면형상에 미치는 영향

우태규 · 박일송 · 설경원[†]

전북대학교 공과대학 신소재공학부 및 공업기술연구소

Effect of Kind and Thickness of Seed Metal on the Surface Morphology of Copper Foil

Tae-Gyu Woo, Il-Song Park and Kyeong-Won Seol[†]

Division of Advanced Materials Engineering and Research Center of Industrial Technology,
Chonbuk National University, Chonju, Chonbuk, 561-756, Korea

(2007년 4월 2일 받음, 2007년 5월 17일 최종수정본 받음)

Abstract This study aimed to investigate the effects of the seed layer with copper electroplating on the surface morphology of copper foil. Three kinds of seed metal such as platinum, palladium, Pt-Pd alloy were used in this study. Electrodeposition was carried out with the constant current density of 200 mA/cm² for 68 seconds. Electrochemical experiments, in conjunction with SEM, XRD, AFM and four-point probe, were performed to characterize the morphology and mechanical characteristics of copper foil. Large particles were observed on the surface of the copper deposition layer when a copper foil was electroplated on the 130 nm thickness of Pd, Pt-Pd seed layer. However, a homogeneous surface, low resistivity was obtained when the 260 nm thickness of Pt, Pt-Pd alloy seed layer was used. The minimum value of resistivity was 2.216 μΩ-cm at the 260 nm thickness of Pt-Pd seed layer.

Key words Electroplating, Platinum, Palladium, Pt-Pd alloy, Surface morphology.

1. 서 론

반도체 소자의 성능이 향상되고 고밀도화, 고속도화 및 다기능화 됨에 따라 칩들 자체 또는 칩과 주변기간을 상호 연결시켜주는 역할을 하는 패키징 분야도 고집적화, 고밀도화가 요구하고 있다.¹⁾ 현재 배선 물질로 사용되고 있는 구리의 경우 낮은 전기저항(1.67 μΩ-cm), electromigration (EM)에 대한 우수한 저항성 등의 특징으로 초대규모 집적 회로(ULSI)의 금속으로 각광 받고 있다.^{2,3)} 일반적으로 반도체 메모리소자의 하부전극 제작시 구리의 증착이 적용되는데 증착방법으로는 sputtering 방법(PVD), ion beam deposition, laser induced reflow, CVD, 전기도금 및 무전해도금법 등이 주로 사용되고 있다. 상기 방법들 중 sputtering 방법이나 ion beam deposition 방법이 널리 이용되고 있으나, 이들 방법으로 형성된 박막은 큰 압축응력을 지니게 되어 hillock 형성에 의한 leakage current의 증가를 초래한다.⁴⁾ 무전해 도금법은 고중형비에서도 우수한 틈채움(gap filling)특성을 보여준다. 그러

나 결정 크기가 작아 electromigration(EM)에 대한 내성이 낮고 반응 화학성도 복잡하여 제어가 어렵다.³⁾ 전해도금법은 성장속도가 높을 뿐만 아니라, 화학적 반응이 비교적 간단하고 취급이 쉬우며 결정 크기가 크고 양호한 막질을 얻을 수 있으므로 EM에 대한 내성이 우수하다. 또한 유지보수 비용도 매우 낮은 장점을 가지고 있다.⁵⁾ 이러한 전해도금법을 이용하여 구리 박막 제조시 표면 형상과 구조는 음극 전압, 전류밀도, 전해액의 조성 과 같은 다양한 도금 변수에 영향을 받는다. 또한 어떤 금속을 기지로 사용하느냐에 따라 구리 핵생성 및 결정 성장에 영향을 미치고 동일 금속을 사용하는 경우이라도 기지의 표면 상태에 따라 전착층의 표면형상 및 결정 구조에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.⁶⁻⁸⁾

본 연구에서는 Pt, Pd 및 Pt-Pd합금 타겟을 이용하여 폴리이미드 위의 seed layer의 두께를 달리하여 구리 전해도금을 하였을 경우 구리전착층의 표면형상과 결정 구조에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

25 μm 두께의 폴리이미드 필름(Du Pont사의 Kapton

[†]Corresponding author

E-Mail : kwseol@chonbuk.ac.kr (K. - W. Seol)

H)을 아세톤으로 초음파 세척한 후 DI water(Deionized water)로 수세하여 상온에서 건조하였다. 99.999% 순도를 가지는 직경 5.7 cm, 두께 0.15 mm 의 Platinum, palladium, Pt-Pd 합금 타겟을 가지고 이온 스퍼터 장비를 이용하여 Ar 분위기하에서 seed layer의 두께를 약 130 nm, 260 nm, 390 nm로 증착시켰다. 금속/PI 구조의 필름을 내산 테이프와 지지대를 이용하여 1 cm²의 면적만 전해액에 노출되도록 음극전극을 제작하였다. 이러한 실험 조건을 Table 1에 나타내었다. 전해도금은 500 mL의 전해액을 이중 비이커를 이용하여 전해액의 온도를 65°C로 유지하였다. 전해액의 조성은 Cu 100 g/L, H₂SO₄ 100 g/L 이었으며, 200 mA/cm² 전류밀도를 이용하여 약 5 μm두께의 구리층을 형성하였다.

구리전착층의 표면형상을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, JSM-5900, JEOL, Japan)을 사용하였으며, 결정구조를 관찰하기 위하여 XRD(Dmax III-A type, Rigaku Co., Japan)장치를 사용하였다. Seed layer와 전착층의 표면조도를 측정하기 위하여 AFM(BioScope, Digital Instruments, U.S.A.)장치를 사용하였으며, 비저항을 측정하기 위하여 Four Point Probe(CMT-SR1000N, AIT, Korea)장치를 사용하였다. 젖음성 테스트(Phoenix 300, SEO, Korea)을 통하여 기지층의 접촉각을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 폴리이미드위에 seed layer를 두께별로 증착한 후에 AFM 장치로 측정된 결과를 나타내었다. Pd(D군)를 증착한 경우에 표면 거칠기가 약 3배 이상 증가하여 표면 상태 변화가 가장 크게 나타나고 있다. D-1에서는 일부 표면에서 큰 결정들이 존재하였으나, seed layer의 두께가 증가하면서 표면은 전체적으로 균일화 되었다. 이러한 seed layer의 표면 변화는 구리 전해도금층의 표면형상에 영향을 미칠 것으로 생각된다. Pt(T군)를 증착한 경우에는 표면 거칠기가 두께변화에 따라 약 16%의 증가율을 보였으며, 표면 거칠기 Ra값 또한 D-3에 비하여 T-3에서 매우 낮게 나타났다. Seed layer의 두께별 표면 거칠기 Ra값은 D > TD > T군 순으로 Pt 타겟을 사용한 경우에 가장 낮은 표면 거칠기를 보였다.

표면활성화는 도금 후의 전착층의 거칠기와 밀착성 등의 표면 물성에 영향을 주기 때문에 이를 파악하기 위하여 젖음성 테스트 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 접촉각(θ)은 고체 표면의 젖음성을 평가하는 방법으로 대부분 고착된 물방울에 의해서 측정된다. 표면 활성화 정도는 시편 표면에 액적을 떨어뜨렸을 경우 표면과의 접촉각을 측정함으로써 알 수 있는데 그 각이 낮을수록 표

Table 1. Conditions of seed metal and thickness.

Samples	D-1	D-2	D-3	TD-1	TD-2	TD-3	T-1	T-2	T-3
Seed Metals	Pd	Pd	Pd	Pt-Pd	Pt-Pd	Pt-Pd	Pt	Pt	Pt
Thicknes (nm)	130 ± 3	260 ± 6	390 ± 8	130 ± 2	260 ± 5	390 ± 6	130 ± 1	260 ± 3	390 ± 4

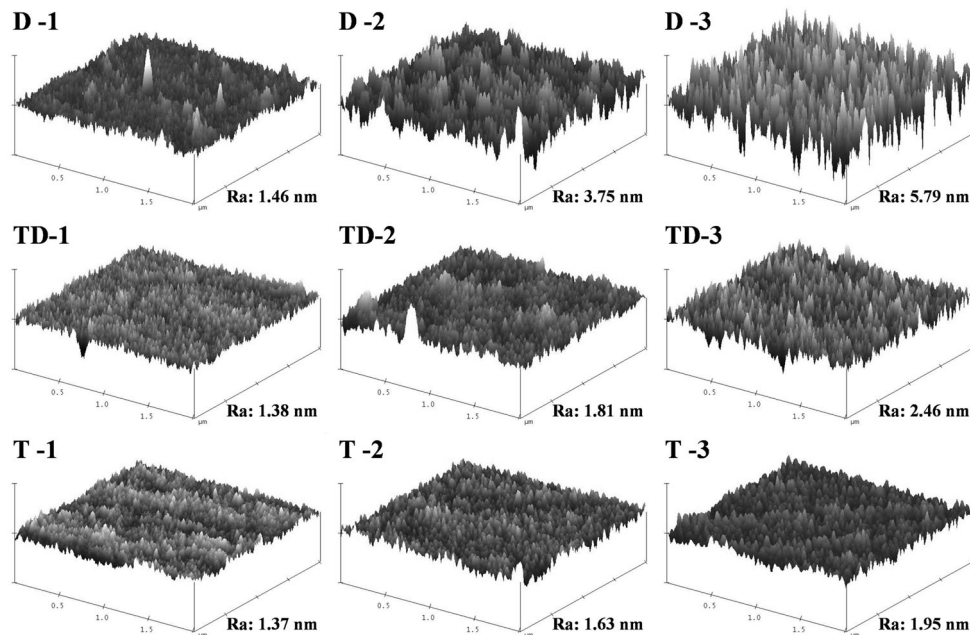


Fig. 1. AFM 3D Image and surface roughness(Rms) of the various seed layers. (In KBSI Joenju Center)

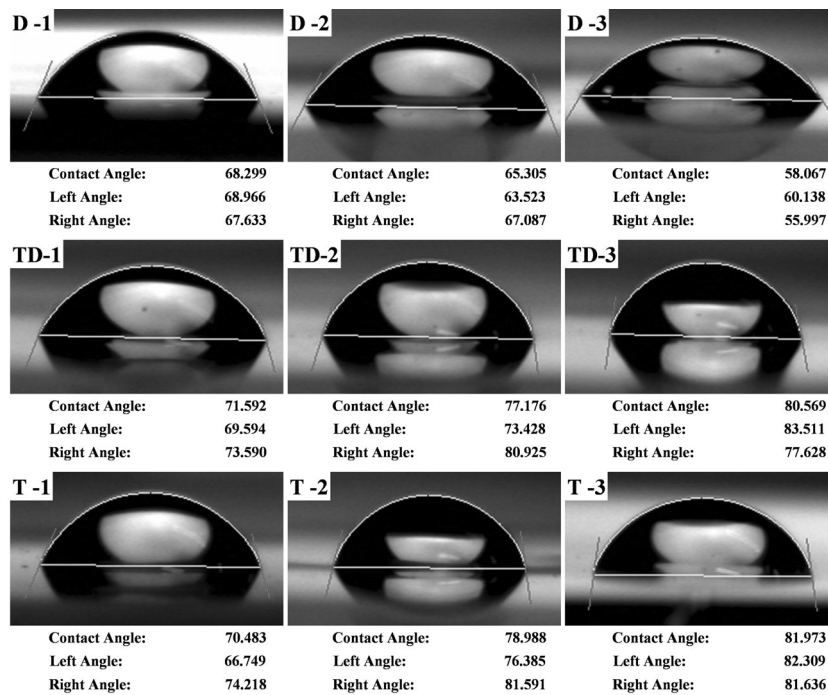


Fig. 2. Contact angle image of the surface of various seed layers.

면 활성화 정도는 높다고 할 수 있다.⁹⁾ Pd 금속을 증착한 D군의 경우 증착층의 두께가 증가할수록 접촉각이 감소되어 표면활성화 에너지가 증가함을 알 수 있었다. 이러한 결과는 Kim¹⁰⁾ 등의 연구에서 표면 거칠기를 증가시킬수록 접촉각이 감소하여 표면 활성화 정도가 증가한다는 연구결과와 일치하였다. 그러나 Pt-Pd 합금 타겟과 Pt 타겟을 이용한 경우에는 증착층의 두께가 증가할수록 표면거칠기가 증가되었음에도 불구하고 접촉각은 점차 증가하여 표면 활성화 에너지는 감소하였다. 이러한 결과는 Pd(D군)를 스퍼터링 할 때 증착층의 그림자 효과가 강하게 나타나 조직의 경계가 잘 구별되는 침상으로 결정들이 성장하는 경향이 강하여 젖음성 테스트 시 물방울이 표면에 잘 퍼졌기 때문이라 생각된다. 또한 접촉각은 표면의 거칠기 뿐만 아니라 기지 금속에도 영향을 받는 것으로 생각된다. 금속 증착층의 두께가 130nm인 경우를 제외하고는 D군 보다는 T군에서 표면 거칠기 Ra값은 감소한 반면 접촉각은 증가하였다. 즉, Pd 금속 보다는 Pt 금속의 표면 활성화 정도가 낮음을 알 수 있었다.

Fig. 3은 스퍼터장치를 이용하여 증착한 seed layer의 두께에 따른 비저항을 측정하여 나타내었다. Seed layer 두께가 약 130 nm인 경우 비저항은 T > TD > D로 Pt seed layer에서 비저항이 가장 크게 나타나고 있으나 증착층의 두께가 260 nm 이상인 경우에는 TD, T군에서는 비저항값이 급격히 감소하여 D군 보다 낮은 값을 나타내었다. 그에 반하여 D군은 증착층이 증가할수록 비저항값이 증가하였다. 이는 증착층의 두께가 증가된 반면 증

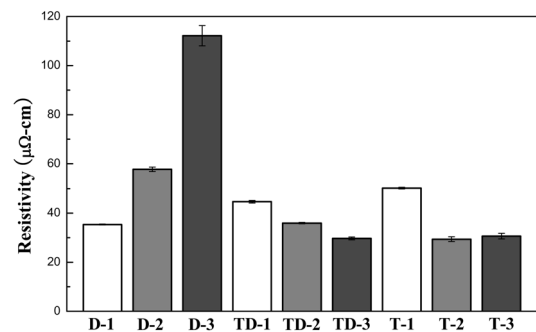


Fig. 3. A histogram showing the resistivity of various seed layers.

착층이 치밀하지 못하기 때문이다. Seed layer의 표면거칠기와 비저항과의 관계를 살펴보면, 증착층의 두께가 증가될수록 접촉각이 감소한 D군의 경우에는 비저항값이 증가하였으며 접촉각이 증가한 T, TD군의 경우에는 비저항값이 감소하였다. 이러한 결과들로부터 표면의 활성화 정도와 비저항과의 어느 정도의 연관관계가 있음을 확인할 수 있었으나, 이들 관계에 대한 명확한 해석은 아직 밝혀진바 없으며, 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다.

Fig. 4는 폴리이미드위에 금속층을 두께별로 증착한 후에 구리를 전해도금으로 전착한 후 SEM으로 표면을 관찰한 결과이다. 약 130 nm로 증착한 D-1군의 경우 전체적으로 고르게 전착된 구리 박막층 위에 약 5~10 μm 크기의 돌출된 큰 결정들이 많이 생성되었다. 이러한 큰 결정들은 미세화로 형성 시 선폭 감소가 어려우며, 다층구조 제조 시 계면 결합력을 약화시키는 단점이 있기 때

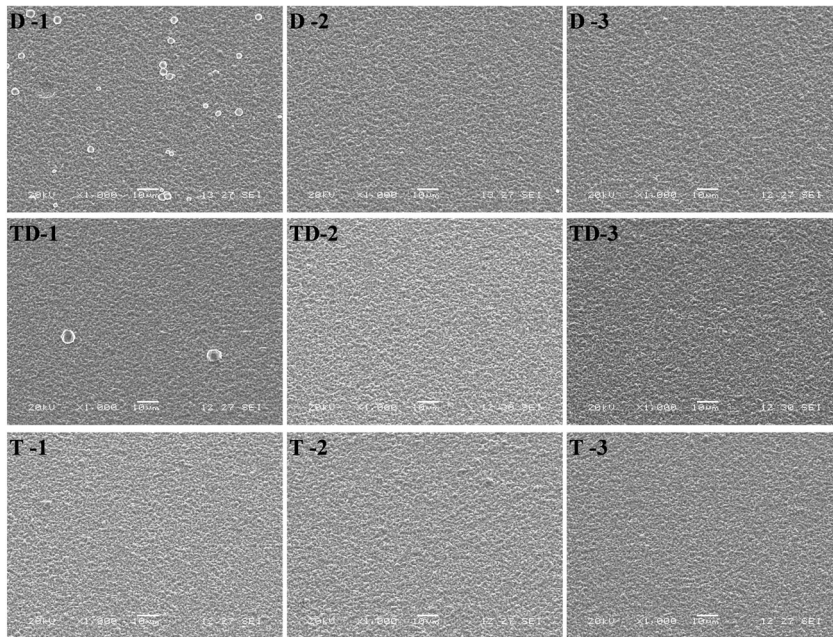


Fig. 4. SEM micrographs showing surface morphology of copper thin films on the various seed layers.

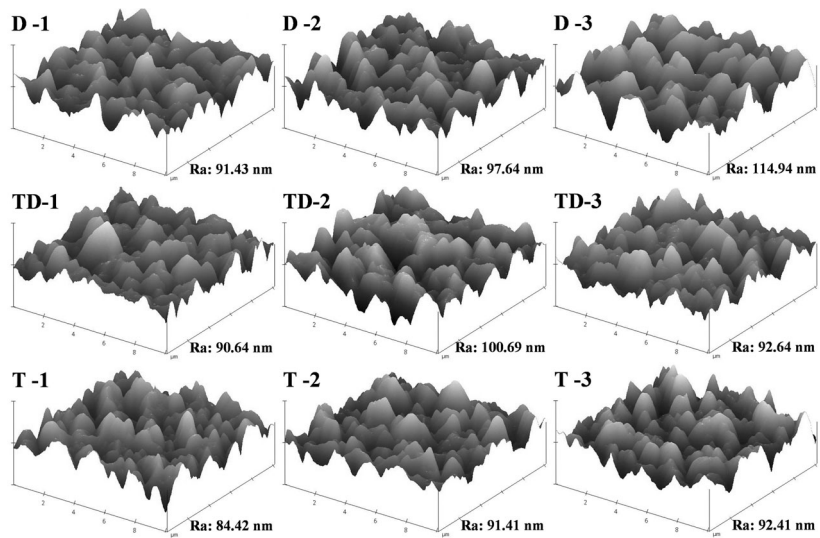


Fig. 5. AFM 3D Image and surface roughness(Rms) of the Cu thin films on the various seed layers. (In KBSI Joenju Center)

문에 좋은 전착층이라 보기 어렵다. 그러나 seed layer의 두께가 260 nm 이상인 경우에는 표면의 큰 결정들이 사라지고 표면이 균일한 전착층을 얻을 수 있었다. Pt-Pd 합금타겟을 사용하는 경우(TD군) seed layer의 두께가 130 nm의 경우에는 D-1군의 경우보다 구리 전착층 표면에 큰 결정들의 수가 크게 감소하였으며, seed layer의 두께가 약 260 nm 이상인 경우에는 D군에서와 같이 조대화 된 결정들이 관찰되지 않았다. Pt(T군)의 경우에는 기지금속의 두께에 관계없이 표면이 균일한 구리 전착층이 형성되었다. 이러한 구리 전착층의 표면 거칠기를

AFM 장치를 이용하여 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 표면거칠기는 같은 seed layer의 두께에서 Pt seed layer을 사용한 경우에 전체적으로 가장 낮은 값을 보였으며, Pd seed layer(D군)을 사용한 경우에 좀더 거친 구리 전착층이 형성되었다. 전체적으로 표면 거칠기 Ra값은 약 36%(T-1~D-3)정도의 차이를 보이고 있으며, seed layer가 전체적으로 평활한 조직일수록 그 위에 전착되는 구리층의 표면이 균일한 전착층이 얻어짐을 알 수 있다. 또한 seed layer의 표면 거칠기(Ra)가 증가할수록 구리 전착층의 표면 거칠기 Ra값 또한 증가하였다. 이러한 표

면거칠기 Ra값은 구리 전착층 표면에 존재하는 큰 결정들을 제외하고 측정된 결과이다.

Fig. 6은 구리 전착층의 XRD 측정결과이다. Pt 금속을 사용한 T군의 경우에는 결정립 성장이 (111)면에 평행한 결정구조로 주로 성장을 하고 (200), (220) 및 (311)결정면이 존재하는 다결정구조를 보이고 있으며, 다른 군의 경우에도 구리 전착층은 다결정구조를 보이고 있다. D군의 경우에는 결정들이 주로 (220)면에 평행하게 성장하고 있으며 seed layer 두께가 두꺼워 질수록 다른 결정면은 감소하고 (220)면에 평행하게 결정들이 성장하고 있다. 그러나 다른 군에 비하여 seed layer의 두께에 따른 차이는 미비하였다. TD군의 경우에는 seed layer의 두께가 얇은

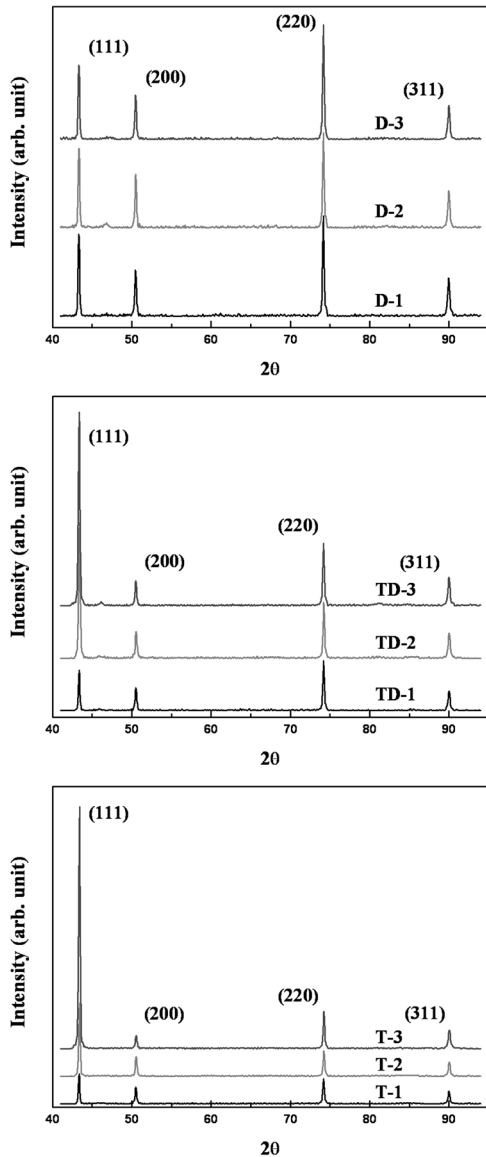


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of copper foils on the various seed layers.

130 nm(TD-1)의 경우에는 (220)면에 평행한 방향으로 결정립 성장이 이루어지고 있으나, 260 nm이상의 seed layer의 경우에는 (111)면 평행한 방향으로 결정들이 주로 성장하고 있다. 또한 이러한 경향은 TD-3군에서 뚜렷하게 관찰되고 있으며 각각의 군에 대한 주성장 방향에 대한 XRD그래프를 Fig. 7에 나타내었다. 각각의 군에서 주성장 방향은 seed layer의 두께가 증가하면서 더욱더 뚜렷하게 나타나고 있으며, 이러한 결정구조 변화는 Electromigration (EM)과 연관이 있는 것으로 알려져 있다. Lee 등^{11,12)}과 Yang 등¹³⁾은 원자 충전밀도가 높은 면일수록 낮은 표면 에너지를 가지므로 전해도금시 박막의 표면에너지가 낮추어지려는 경향에 의해 표면 이동도가 커진 구리원자가 FCC 구조의 최조밀도 (111)면으로 결정립 성장이 이루어진다고 하였다. 이는 결정이 가장 치밀한 (111)면으로 성장하는 경우에 (200)면으로 성장하는 결정에 비하여 일반적으로 EM 저항성이 우수하다 하였다. 또한, EM이 입계확산을 통해 주도적으로 발생되는데, 결정립이 (111) 배향을 가질 때 입계확산계수를 낮추어 가장 효과적으로 저지할 수 있으므로 EM에 대한 내성이 커질 것이라 하였다. 본 연구의 경우에는 seed layer의 두께가 두꺼울수록, 순수한 Pt 금속만을 증착한 기지를 이용하여 제조된 구리 전착층의 경우에 다른 조건의 구리 전

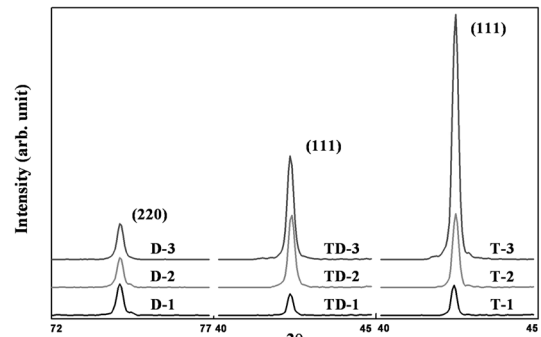


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of preferred crystal growth on various copper foils.

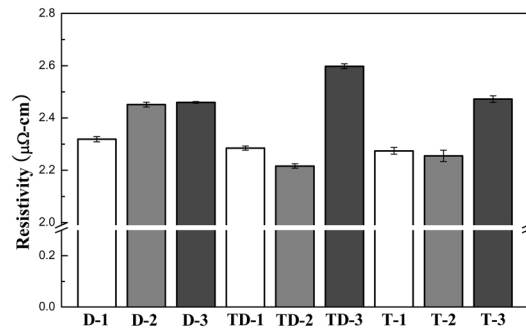


Fig. 8. A histogram showing the resistivity of copper foils on the various seed layers.

착층 보다 EM에 대한 내성이 클 것으로 생각된다.

Fig. 8은 구리 전착층의 비저항을 측정하여 나타내었다. 일반적으로 금속박막이 bulk 상태보다 더 높은 비저항값을 보이는 것은 표면산란, 입계산란, 불순물, 입내결함 등으로 표현되는 잔류 비저항이 원인인 것으로 알려져 있는데 본 연구에서는 전체적으로 copper bulk의 비저항값 ($1.67 \mu\Omega\text{-cm}$) 보다 높은 값을 나타내고 있다.¹¹⁾ Pt성분이 들어간 T와 TD군에서는 seed layer 두께가 약 260 nm인 경우에 가장 낮은 비저항 값을 보이며 390 nm의 두께의 seed layer에서는 비저항값이 증가되는 것을 알 수 있었다. D군의 경우에는 seed layer의 두께가 증가될수록 비저항 값이 증가하고 있으나 260 nm 이상의 두께에서는 큰 차이를 보이지 않았다.

4. 결 론

Cu/seed layer/폴리이미드 계에서 seed layer의 두께를 다르게 하여 구리 전착층의 표면형상 및 표면 특성에 관한 분석을 통하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다. seed layer의 두께가 증가되면서 표면 거칠기는 증가되었으며, 증착되는 금속에 따라 표면 활성화도는 차이를 보이고 있다. Pd(D군)금속을 이용하는 경우에는 표면 거칠기가 증가되면서 표면 활성화도가 증가되었으나, Pt(T,TD군)성분이 함유되어 있는 경우에는 증착층의 두께가 증가되면서 표면 거칠기는 증가되었음에도 불구하고 오히려 활성화 정도는 감소되었다. Seed layer의 두께가 130 nm인 경우에는 구리 전착층의 표면에 약 5~10 μm 크기의 결정들이 표면에 존재하여 미세회로 형성이 어렵다. Pd 금속을 seed layer로 사용하는 경우에는 구리 전착층의 결정 구조가 (220)면에 평행하게 성장하려는 경향이 강하여 Electromigration이 쉽게 일어날 우려가 있으나 Pt 타겟과 Pd 성분이 함유된 TD군의 경우에는 260 nm이상의

두께로 증착된 seed layer을 사용하는 경우에는 구리 결정이 (111)면에 평행하게 성장하려는 경향이 강하기 때문에 EM에 대한 저항성을 증가시킬 수 있다. 또한 260 nm 두께에서 낮은 비저항값을 보이고 있으므로 260 nm로 증착된 Pt seed layer를 이용하여 구리 전착층을 형성하는 것이 효과적임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. T. G. Chung, Y. H. Kim, J. G. Na, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **29(11)**, 1097 (1991).
2. T. X. Liang, Y. Q. Liu, Z. Q. Fu, T. Y. Luo, K. Y. Zhang, Thin Solid Films, **473**, 247 (2005).
3. J. J. Kim and M. S. Kang, Hwahak Konghak, **39(6)**, 721 (2001).
4. E. J. Lee, J. S. Kim, J. Instit. Industr. Technol., **6(2)**, 11 (1998).
5. H. J. Kang, P. N. Park, S. J. Park and S. Y. Choi, Electro. Technol. Res., **203**, 8 (2003).
6. P. V. Brande, R. Winand, Surf. Coat. Technol., **52**, 1 (1992).
7. J. J. Yang, Y. L. Huang, K. W. Xu, Surf. Coat. Technol., **201**, 5574 (2007).
8. Z. Zhou, T. J. O'Keefe, J. Appl. Electrochem., **28**, 461 (1998).
9. B. S. Min, K. H. Seo, W. S. Chung, I. S. Lee, S. H. Park, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **40(8)**, 886 (2002).
10. S. H. Kim, S. H. Cho, N. E. Lee, H. M. Kim, Y. W. Nam, Y. H. Kim, Surf. Coat. Technol., **193**, 101 (2005).
11. H. S. Lee, H. S. Kim and C. M. Lee, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **39(8)**, 920 (2001).
12. H. S. Lee, D. K. Kwon, H. A. Park and C. M. Lee: Kor. J. Mater. Res., **13(3)**, 174 (2003).
13. C. H. Yang, S. C. Lee, J. M. Wu, T. C. Lin, Appl. Surf. Sci., **252**, 1818 (2005).