

Self assembled-monolayer(SAM)법을 이용한 TaN 확산방지막의 무전해 Cu 도금용 Pd seed layer 제조 및 특성

한원규 · 조진기* · 최재용 · 김정태** · 염승진** · 광노정** · 김진웅** · 강성군†

한양대학교 신소재 공학부

*한국 산업기술 대학교 신소재 공학부, **하이닉스 반도체

Pd Seed Layer for Electroless Cu Deposition on TaN Diffusion Barrier by Self-Assembled-Monolayer Method(SAM)

Won-kyu Han, Jin-Ki Cho*, Jae-Woong Choi, Jeong-tae Kim**, Seung-Jin Yeom**,
Noh-jung Kwak**, Jin-woong Kim** and Sung-Goon Kang†

Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

*Department of advanced Materials Engineering, Korea Polytechnic University, 2121 Siheung, Kyonggi-do, Korea

**R&D Divisions, Hynix Semiconductor Inc. San136-1 Ami-ri Bubal-eub Icheon-Si Kyoungki-do 467-701 Korea

(2007년 8월 8일 받음, 2007년 8월 30일 최종수정본 받음)

Abstract Electroless deposition(ELD) was applied to fabricate Cu interconnections on a TaN diffusion barrier with Pd seed layer. The Pd seed layer was obtained by self-assembled monolayer method(SAM) with PDDA and PSS as surfactants. We were able to obtain about 10nm Pd nano particles as seeds for electroless Cu deposition and the density of Pd seeds was much higher than that of Pd seeds fabricated by conventional Pd sensitization-activation method. Also we were able to obtain finer Cu interconnections by ELD. Therefore we concluded that the Pd seed layer by SAM was able to be applied to form Cu interconnection by ELD for under 30nm feature.

Key words Layer-by-Layer, Self assembled monolayer, ELD, X-ray photoelectron spectroscopy.

1. 서 론

마이크로 칩의 고성능화와 급격히 진행되는 사이즈 감소로 인하여 집적회로의 제조 공정이 점점 미세화 됨에 따라 기존에 사용되는 재료나 공정이 그 한계를 나타내고 있다.^{1,2)} 이 중 집적회로 내부의 각 소자의 전기적 연결을 위한 금속 배선은 현재 Al이 널리 사용되고 있으며 부분적으로 Cu가 적용되고 있다. Al은 전기전도도와 내식성이 우수하며 건식 식각이 용이하고, 유전체로 사용되는 SiO₂에 대한 밀착성 또한 우수하다. 그러나 최근 소자의 최소 선폭이 nm수준으로 감소함에 따라 배선 저항이 증가하게 되어 time delay와 단위 트랜지스터 게이트 폭의 감소에 따라 잡음 마진과 소비전력이 증가하게 되었다. 또한 Al 배선 폭의 감소는 electromigration 및 stress induced migration에 의한 집적회로의 신뢰성 문제를 더욱 심각하게 하는 것으로 널리 알려져 있다.³⁾

현재까지 Al 배선의 여러 대안 재료중 가장 많은 연

구가 이루어지고 있는 Cu(1.7 μΩ cm)는 Al(2.65 μΩ cm)에 비해 비저항이 낮고, electromigration과 stress induced migration에 대한 저항성도 Al보다 약 2배 이상 뛰어난 것으로 알려져 있다.^{4,5)}

이러한 Cu를 박막화 하는 방법으로는 다양한 증착 방법이 있으나, 현실적으로 저비용, 고순도 Cu 박막을 형성하고 양산 가능한 방법으로는 sputtering법과 습식 도금법을 들 수 있다. 그러나 sputtering법은 via hole 및 trench 라인의 aspect ratio(AR)가 큰 경우에는 step coverage의 문제점으로 인하여 내부에 void가 형성되어 적용이 어려운 것으로 알려져 있다.^{6,7)} 그러므로 현재 가장 유력한 양산방법으로 거론되는 방법은 습식 도금법이다. 습식 도금법중에서 전기 도금법은 성장속도가 빠를 뿐만 아니라 Cu 이온을 환원시키는 화학적 반응도 비교적 간단하며, 결정립 크기가 크고 막질이 우수한 Cu 박막을 얻을 수 있다. 그러나 전기 도금법은 Cu 이온의 환원을 위한 전자 공급을 위해 기판은 도전성을 가져야 하고 이를 위해서는 산화막 위에 seed layer를 필요로 한다는 단점이 있다.

†Corresponding author

E-Mail : sgkang@hanyang.ac.kr (S. G. Kang)

무전해 도금법은 전기 도금법과 달리 외부에서 금속이온의 환원을 위한 전자의 공급없이 도금액내에 함유되어 있는 환원제에 의해 공급된 전자에 의한 자기촉매반응에 의해 Cu 박막이 형성되는 방법이다. 그러나 전자의 교환에 의한 금속이온의 환원을 위해서는 기판은 전도성을 지녀야 하기 때문에 이를 위해서는 증착법이나 민감화-촉매화법을 통해 무전해 도금을 위한 전도성 박막을 형성시켜야 한다.

무전해 도금법을 이용한 Cu 박막 형성을 위한 seed layer 형성이 기존에는 Sn²⁺ 용액과 Pd²⁺ 용액을 이용하여 표면에 Pd의 석출을 통한 민감화-촉매화 방법이 적용되어져 왔다(식1). 그러나 이러한 방법을 통해 표면에 Pd를 석출시켰을 때, 단위면적당(μm²) Pd seed의 수가 4개 정도에 불과하며, 크기 또한 대략 40 nm로써 현재 나노 선폭에 적용하기에는 문제점이 있다.⁸⁾



따라서 본 연구에서는 보다 치밀하고 작은 크기를 가지며, 분산이 균일한 Pd 나노 particle을 얻기 위하여 self assembled monolayer(SAM)방법을 무전해 도금법에 도입하였다. 또한 단위면적당 Pd 나노 particle의 개수를 증가시키기 위하여 layer by layer(LBL)이 적용되었으며, 형성된 Pd seed layer의 형상 및 분포 등이 조사되었다. 또한 Cu 무전해 도금을 적용하여 30나노급 배선 형성으로의 적용 가능성이 고찰되었다.

2. 실험 방법

2.1. TaN film의 제조

본 실험에 사용된 Si 기판은 2 inch p-type wafer로써 reactive sputtering법을 통해 표면에 1000Å 두께의 TaN를 확산 방지막으로 형성하였다. Base pressure는 1.0×10⁻⁶ Torr이었으며, working pressure는 8.0×10⁻³ Torr Ar로 고정하였다. Target은 직경 2 inch Ta(99.9%)이 사용되었으며, N₂는 0-8 sccm으로 조절되었다. 제조된 TaN 박막은 X-Ray Diffractometer(XRD, D/MAX-250, Rigaku), X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS, ESCALAB220i, VG)을 이용하여 특성 평가되었다.

2.2. Zeta 전위 측정 및 SAM 및 LBL 제조

SAM법을 적용하기 위해서는 수용액상에서 TaN의 표면 전하특성을 알아야만 한다. 그러나 wafer 상태로는 TaN의 zeta 전위 측정이 어려우므로, TaN 분말(Sigma Aldrich)을 0.01M NaNO₃ 용액에 분산시켜 zeta 전위가 측정되었다. 또한 surfactant로 poly diallyldimethylammonium chloride(PDDA) 및 poly styrenesulfonate sodium salt(PSS)이 각각 1 wt% 첨가된 후 zeta 전위를

Table 1. Solution composition for electroless Cu deposition

Component	Concentration(M)
CuSO ₄ · 5H ₂ O	2.5×10 ⁻²
EDTA	5.4×10 ⁻²
HCHO	7.8×10 ⁻²
2,2'-dipyridyl	6.4×10 ⁻⁴
KOH	Adjust pH to 12.6

측정하여, 분산제에 따른 TaN의 표면전하 특성이 비교되었다. Pd monolayer 형성은 표면에 positive charge를 띄는 PDDA 용액에 TaN이 증착된 Si wafer를 5분간 침적시킨 후 증류수 세척되어 건조되었다. 이 때 5 g/l (PDDA/DI water)의 PDDA 용액이 사용되었다. 그 뒤 negative charge를 갖는 PSS 용액(5g/l(PSS/DI water)) 용액과 PdCl₂를 0.001M로 용해시킨 Pd 용액을 5분간 침적시킨 후 증류수로 세척 및 건조시켜 첫번째 mono layer를 형성시켰다. 이와 같은 과정(Pd mono layer 형성→PDDA 용액 침적→세척 및 건조)이 총 5회 실시되어 5층의 multi layer가 형성되도록 하였다. 이와 같이 LBL법으로 형성된 기판은 0.001M의 NaBH₄ 용액에서 표면에 흡착된 PdCl₄²⁻을 Pd⁰로 환원시켜 Cu 무전해 도금을 위한 seed layer로 완성되었다. TaN 확산 방지막에 형성된 Pd seed layer의 크기 및 분포는 High resolution transmission electron microscopy(HR-TEM)을 통해 관찰되었다.

2.3. Cu 무전해 도금

TaN 확산 방지막 위에 형성된 Pd seed layer를 Table 1의 조성을 갖는 도금액으로 Cu 무전해 도금을 통해 Cu layer가 형성되었다. Cu layer의 표면 형상 및 표면의 조성 분석은 Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM) 및 XPS를 통해 각각 조사되었다. 본 연구의 전체적인 실험 순서를 Fig. 1에 정리하여 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TaN 확산 방지막의 형성 및 표면 특성

Fig. 2의 XRD 관찰 결과에 나타내었듯이, N₂의 유량이 1 sccm일 때 부터 TaN이 형성되었으며, N₂ 분압을 증가시켜도 TaN 이외의 상은 관찰되지 않았다. 그러나 N₂ 유량의 변화에 따라 상변화는 관찰되지 않아도 비저항 및 표면 거칠기는 다르게 된다.⁹⁾ TaN 확산 방지막에서 다른 확산 방지막과는 달리, 비저항 및 표면 거칠기가 중요한 이유는 Cu의 확산 방지 역할 이외에도 무전해 Cu 도금이 이루어 지는 반응 site이기 때문이다. 즉 무전해 도금은 석출금속의 촉매작용에 의해 금속이온의 환원반응이 계속적으로 이루어지므로 석출 초기에 전자

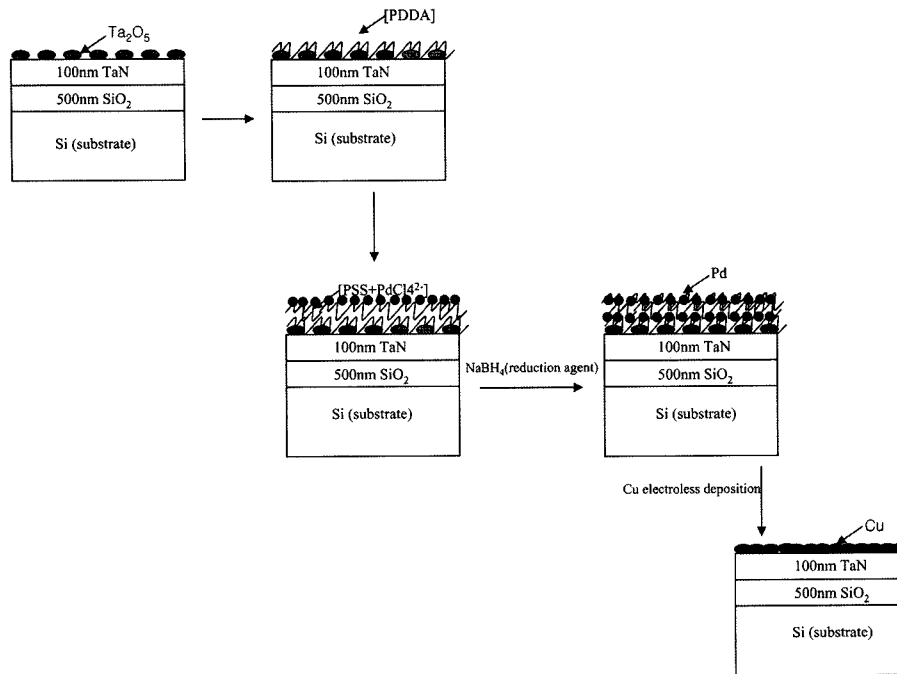


Fig. 1. Concept of electroless Cu deposition for seed layer using the SAM method.

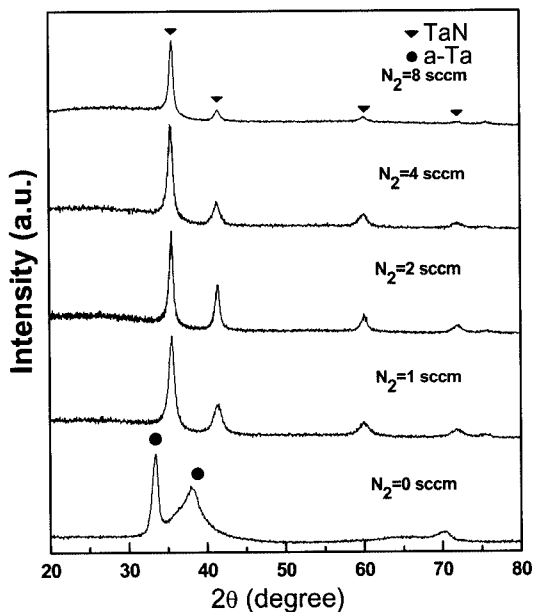


Fig. 2. XRD pattern of TaN deposited by magnetron reactive sputtering as a function of the nitrogen flow rate (constant argon flow rate, 60sccm).

가 흐를 수 있는 곳이 필요하며, 표면 거칠기의 변화는 Cu 도금막의 밀착성에 영향을 미치기 때문이다.

TaN의 경우 상온의 대기에서 매우 안정한 상이지만, 장시간 노출되면 일부가 산화되어 Ta oxide가 표면에 형성된다. 이렇게 형성된 산화물의 경우 Pd seed layer 형

성시 Pd의 agglomeration을 일으키며, 이는 Cu 무전해 도금시 균일한 layer을 형성을 방해한다.¹⁰⁾ Wang 등의 연구에 따르면 N₂ 분압이 0.3 m Torr 이하일 때 Ta oxide의 양은 시간에 따라 증가되며, 0.5 mTorr 이상에서는 공기 중에서도 거의 산화가 진행되지 않았다고 보고 하였다.¹¹⁾ 앞 절에서도 언급하였듯이 무전해 도금을 위해서는 일부 전도성이 있는 것이 유리하므로, 가장 낮은 비저항을 나타내는 TaN 확산 방지막을 선택 하여야 된다. Fig. 3은 제조된 TaN 박막 중 가장 낮은 비저항이 측정된 0.26mTorr에서 증착된 TaN 박막을 10분 동안 상온의 대기 중에 노출시킨 TaN과 168시간 동안 노출시킨 TaN의 XPS 측정 결과이다. 순수한 TaN의 경우 Ta 4f_{7/2}의 결합에너지는 24.30eV이다. 그러나 대기 중에서 10분 동안 노출시킨 시편과 168시간 동안 노출시킨 시편의 결합에너지는 각각 26.5eV, 27.0eV 으로 관찰되었다. 이는 표면의 일부 Ta가 Ta₂O₅로 산화되었기 때문이다.¹²⁾ 또한 AR-XPS 결과를 보면 168시간 동안 대기중에 노출된 시편의 N1s peak이 거의 관찰되지 않고, 400.7eV에서 새로운 peak이 관찰되는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과를 볼 때, 0.26mTorr에서 제조된 TaN의 경우에는 대기중에 노출시 산화가 계속 진행되는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과는 앞에서 언급한 Wang 등의 결과와 일치한다.¹¹⁾

앞의 결과에서 확인 할 수 있듯이, Cu 무전해 도금을 위해서 가장 낮은 비저항을 가지는 TaN을 선택하였으나, 표면에는 TaN과 Ta oxide가 공존하는 것으로 관찰되었다. Ta

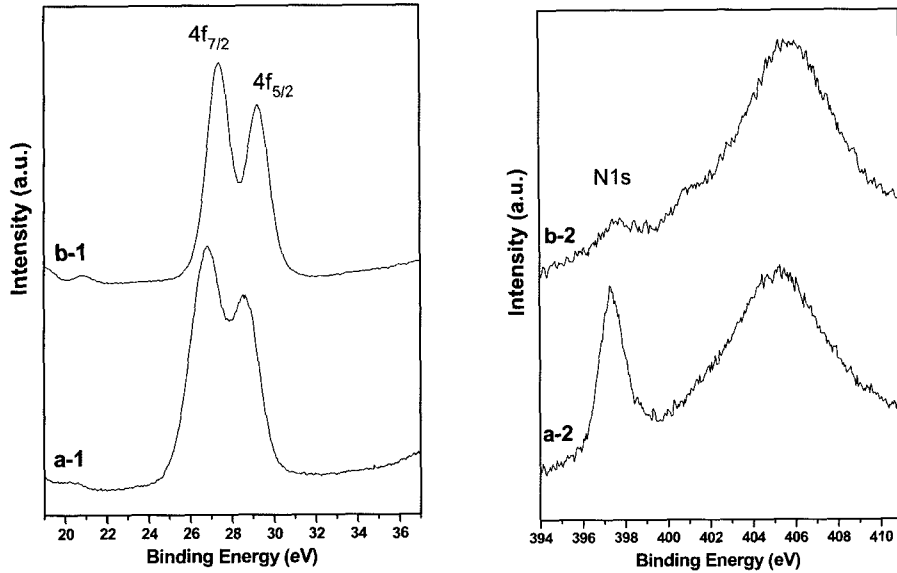


Fig. 3. Ta 4f and N1s XPS spectra of (a-1,2) TaN films exposed to air atmosphere for 10 min. (b-1,2) TaN films exposed to air atmosphere for 168 h.

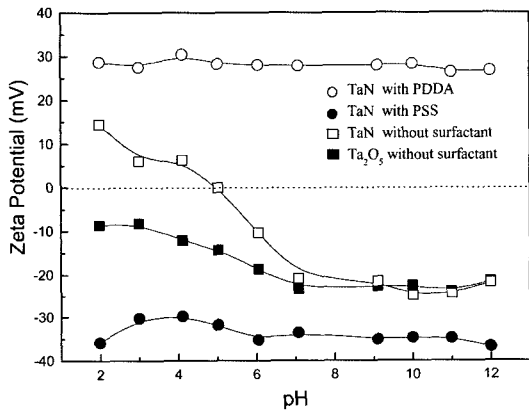


Fig. 4. Zeta potential as a function of pH for TaN, Ta₂O₅ and treated TaN, Ta₂O₅ with PDDA, PSS.

oxide의 존재는 Cu 무전해 도금시 film의 평탄성 및 밀착성을 저해하므로 추가적인 공정이 필요하다. 일반적으로 가장 많이 쓰이는 방법은 에칭액을 이용하여 Ta oxide을 제거후 민감화 및 활성화 처리 하는 방법인데, 이는 서론부에서 언급 하였듯이 단위면적당(μm^2) Pd seed의 수가 4개 정도에 불과하며, 크기 또한 대략 40 nm로써 현재 나노 선폭에 적용하기에는 문제점이 있다.⁸⁾ 본 연구에서 제한한 SAM법은 정전기적 인력으로 자기 조립되므로 기본적으로 증착된 TaN이 수용액 내에서 어떠한 표면전하특성을 나타내는지 조사되어야 한다. Fig. 4에 여러 조건에서 TaN의 Zeta 전위값을 나타내었다. 우선 TaN의 경우 pH 2-12범위 내에서 iso electric point(IEP) 값이 약 5정도를 나타내는 반면, Ta-oxide는 같은 pH 범위 내에 존재하지 않았다. 그러나 두 물질 모두 pH 5

이상에서는 같은 negative 값을 가졌으며, pH 7이상의 값에서는 거의 같은 Zeta 전위 값을 가졌다. 반면 TaN 표면에 PDDA 혹은 PSS를 흡착시킨 시편은 각각의 고분자 특성만이 나타나는 것이 관찰되었다. PDDA 경우 pH 2-12 범위에서 positive 값을 가지며, PSS 경우에도 sulfonate(SO_3^-)에 의해서 pH 2-12에서 negative 값을 가지게 된다. 이러한 결과로부터 SAM을 적용하기 위해서는 최초 표면전하(TaN 확산 방지막)에 대해서 반대되는 부호를 가지는 surfactant를 사용해야만 자기 조립이 가능하다. Fig. 1에서 나타냈듯이 TaN layer가 negative 전하를 띠고 있으므로, PdCl_4^{2-} 을 효과적으로 흡착시키기 위해서는 처음에 PDDA를 흡착시켜 TaN의 표면을 positive로 바꾼 후 PSS 및 PdCl_4^{2-} 을 흡착시켜야 된다. 또한 보다 많은 수의 Pd를 흡착하기 위해서는 multi-layer층을 이루는 것이 효과적이므로, LBL을 적용하여 원하는 두께만큼 PSS, PdCl_4^{2-} 와 PDDA를 번갈아 가면서 적층시켰다.

3.2. Pd seed layer형성

앞에서 얻어진 결과를 기반으로 하여 pH=7에서 SAM 및 LBL을 실행하였다. Fig. 5는 5회 LBL 후 관찰된 TEM 결과이다. 약 5 nm정도의 Pd seed 입자가 대략 0.16 Pd seed / nm^2 의 밀도로 분포하고 있었다. 이러한 값은 P. P Lau 등이 TiN layer에서 얻은 $4 \times 10^{-6}/\text{nm}^2$ 에 비해 월등하게 큰 값이다.⁸⁾ 그러나 일부 영역(화살표 표시)에서 agglomeration이 발생되었음을 알 수 있었다. 이러한 현상은 Luan 등이 언급한 것과 같이¹³⁾ Pd seed 위에 Cu 무전해 도금시 불균일 성장을 유발시켜 최종제

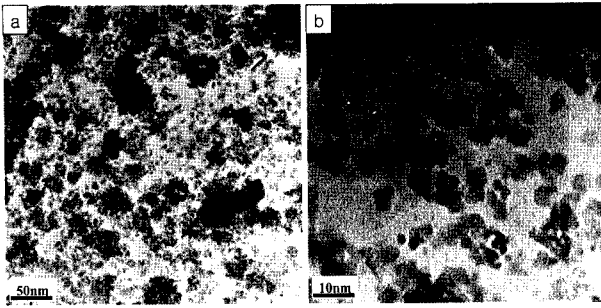


Fig. 5. High resolution TEM micrograph of as-prepared Pd nanoparticles. (a) low-magnification and (b) high-magnification views.

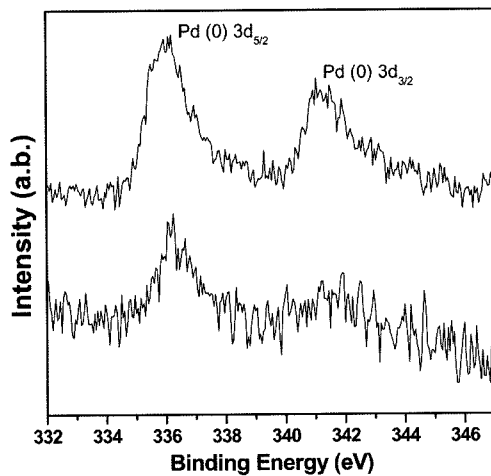


Fig. 6. XPS spectra of PDDA[PSS-PDDA/Pd]₅ films on TaN films before (bottom) and (top) reduction with NaBH₄. The Pd_{5/2} and 3d_{3/2} peaks are shown.

품의 평활성과 균일성을 떨어뜨리는 요인이 된다. 또한 본 연구의 목적인 나노급의 선풍에 Cu filling에도 좋지 않은 영향을 미칠 것으로 예상되었다.

앞 절에서 언급 했듯이 평활하고 균일한 Cu 도금층을 얻기 위해서 추가적으로 고려되어야 할 사항이 Pd⁰로의 환원 여부인데, 이의 확인을 위해 환원 전후의 Pd seed layer를 XPS를 통해 관찰되었으며 이를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이, 환원 전에는 Pd 3d_{3/2} peak 이 완만하게 형성되는 것을 확인 할 수 있었다. 이는 Pd가 0, 2⁺ 상태로 존재하는 것을 의미한다. 그러나 NaBH₄에 의해 환원된 후에는 보다 명확한 Pd 3d_{3/2} peak이 관찰되었다. 이러한 결과로 볼 때 TaN 확산 방지막상의 Pd 나노 particle은 Pd⁰로 환원되었음을 확인 할 수 있었다.

3.3. Cu layer 형성

Pd seed layer위에 무전해 Cu 도금을 실시 하였으며, Fig. 7의 XPS 관찰 결과에서 확인 할 수 있듯이 Cu는

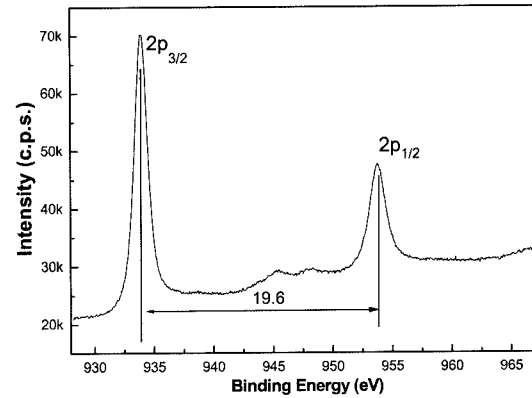


Fig. 7. Cu 2p XPS spectra of the Cu seed layer after electroless deposition.

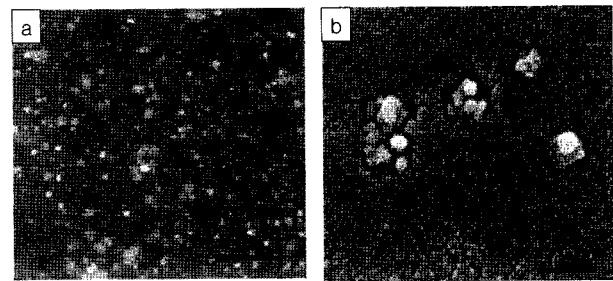


Fig. 8. Surface morphology of electroless Cu after 40 s deposition on SAM activated TaN. The Cu nodules scattered on TaN uniformly. (a) low-magnification and (b) high-magnification views.

대부분 산화되지 않은 상태로 존재하고 있음을 알 수 있었다. Fig. 8은 도금된 시편의 표면 형상을 FE-SEM을 통해 관찰한 결과이다. Fig. 8-a에서 볼 수 있듯이, 전체적으로 Cu가 균일하게 성장하였으나 일부 영역에서 Cu가 응집(화살표 표시)되어서 성장된 것을 확인할 수 있었다. 좀더 자세한 사진을 Fig. 8-b에 나타내었다. 균일하게 증착이 된 영역을 살펴보면, 약 10 nm의 크기로 치밀하게 표면을 감싸고 있었으나, 응집이 일어난 곳은 부분적으로 많은 기공을 보유하고 있음을 알 수 있었다. 이러한 현상의 원인은 Pd seed의 분포로 인한 것으로, Pd이 응집된 곳에서 보다 용이하게 Cu의 환원이 일어나며, 그결과 Cu의 응집이 발생하게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 30나노급의 선풍을 가지는 Cu 배선에 적용 가능한 무전해 Cu 도금층을 제조하기 위하여 SAM법을 Pd seed layer 형성에 적용하였다. Reactive sputtering 방법으로 제조된 TaN 확산 방지막은 일부가 산화되어 Ta-oxide을 형성하였으며, TaN 및 Ta oxides 표면 전하 특

성은 pH = 7에서 -20 mV로 같은 경향을 보였다. SAM 법이 적용된 Pd seed는 약 0.16 Pd seed/nm²의 밀도를 보여 기존의 연구 결과보다 매우 미세하게 Pd seed가 형성되었으며 이로 인해 30나노급 선폭의 Cu 배선 형성에 적용 가능할 것으로 판단되었다. 이때 흡착된 Pd²⁺ 역시 Pd⁰로 환원되었음을 확인하였다. Pd seed위에 무전해 Cu 도금한 결과, 균일하고 평탄한 층을 얻을 수 있으나 일부분에서 Cu의 응집이 관찰되었는데 이는 최초 Pd seed의 분포가 균일하지 못해서 발생하는 것으로 판단되었다.

감사의 글

본 연구는 하이닉스반도체의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. Li, T. D. Sullivan, T.C. Lee and D. Badami, *Microelectron. Reliab.*, **44**, 365 (2004).
2. D. C. Edelstein, G. A. Sai-Halasz and Y. J. Mii, *IBM J. Res. Develop.*, **39**(4), 383 (1995).
3. A. K. Stamper, M. B. Fushelie and X. Tian, *Advanced wiring RC delay issues for sub-0.25-micron general CMOS in proceedings of Int. Interconnect Tech. Conf. (ITC)* 62 (1998).
4. G. Ritter, P. McHugh, G. Silson and T. Ritzdrf, *Solid State Electron.* **44**, 797 (2000).
5. J. A. Cunningham, *Semicond. Int.* **23**, 97 (2003).
6. K. Rose and R. Mangaser, *IEEE/SEMI Advanced Semiconductor Manufacturing Conference and Workshop*, Boston, MA, 347 (1998).
7. J. Reid, S. Mayer, E. Broadbent, E. Klawuhn and K. Ashtiani, *Solid State Technol.* **43**, 86 (2000).
8. P. P. Lau, C. C. Wong and L. Chan, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 2357 (2006).
9. B. S. Suh, Y. J. Lee, J. S. Hwang and C. O. Park, *Thin solid Films*, **348**, 299 (1999).
10. H. H. Hsu, C.-C. Hsieh, M.-H. Chen, S.-J. Lin and J.-W. Yeh, *J. Electrochem. Soc.*, **148**(9), C590 (2001).
11. Z. Wang, H. Sakaue, S. Shingubara and T. Takahagi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **42**, 1843 (2003).
12. Q. Xie, X. P. Qu, J. J. Tan, Y. L. Jiang, M. Zhou, T. Chen and G. P. Ru, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 1666 (2006).
13. B. Luan, M. Yeung, W. Wells and X. Liu, *Appl. Surf. Sci.*, **156**, 26 (2000).