



<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 47, No. 4, 2014.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2014.47.4.162>

무전해 구리 도금액에서 착화제가 접합력에 미치는 영향에 대한 고찰

이창면, 전준미, 허진영, 이흥기*

한국생산기술연구원 표면처리연구실용화그룹

Effect of Complexing Agents on Adhesion Strength between Electroless Copper Film and Ta Diffusion Barrier

Chang-myeon Lee, Jun-Mi Jeon, Jin-young Hur, Hong-kee Lee*

Surface Technology R &BD Group, Korea Institute of Industrial Technology, Incheon, Korea

(Received July 9, 2014 ; revised August 6, 2014 ; accepted August 7, 2014)

Abstract

The primary purpose of this research is to investigate how much the complexing agent in electroless Cu electrolytes will affect adhesion strength between copper film and Ta diffusion barrier for Cu interconnect of semiconductor. The adhesion strength using rochelle's salt as complexing agent was higher than the case of using EDTA-4Na. Effect of complexing agent on adhesion strength and electrical resistivity was studied in crystal structural point of view.

Key words: Electroless copper, Adhesion strength, Residual stress, Electrical resistivity, Complexing agent

1. Introduction

반도체 소자의 배선(metallic interconnect)에는 지난 30여 년간 알루미늄이 주로 사용되어 왔으나, 1990 년대에 구리의 확산을 방지하는 기술, 즉 확산방지 막(Diffusion barrier layer)의 제작기술이 개발되어 배선을 구리로 대체하는 것이 가능하게 되었다. 특히 구리는 알루미늄에 비해 전기 전도도가 약 30% 이상 높을 뿐만 아니라, 반도체 소자의 수명 단축에 결정적으로 영향을 미치는 EM(electro-migration) 특성이 최대 10배까지 향상되는 장점이 있어 배선 소재로 널리 응용되고 있다¹⁻⁵⁾.

기존 구리배선 기술은 물리증착법(PVD)으로 씨앗층 증착 후 전기도금을 통해 구리를 전착하는 방식이 사용되고 있다. 그러나, 다수의 공정과정과 전기 인가 장치 등에 의해 높은 비용이 요구된다. 또한, IC의 고집적화에 따라 배선 폭이 감소하면서 물리

증착법을 통한 씨앗층 형성시 낮은 단차피복성(step coverage)이 문제점으로 보고되고 있다. 특히, 트렌치 벽면(side wall)의 낮은 단차피복율은 습식공정 후 기공 형성을 발생시키며, 이러한 문제는 22 nm 급 이하 공정에서 더욱 심각하게 발생할 것으로 예측된다.

최근, 전해도금의 고비용·저생산성의 한계를 극복하기 위하여 확산방지막 위에 팔라듐 활성화(Pd-activation) 공정을 이용한 무전해 도금에 대한 연구가 진행중이다^{2,6-8)}. 특히 무전해 도금공정은 씨앗층이 필요 없기 때문에 단차피복율의 문제없이 균일하고 우수한 특성의 구리 도전층을 형성할 수 있다는 장점이 있다. 이러한 장점에도 불구하고 무전해 도금공정을 이용한 반도체용 구리배선 기술은 씨앗층 제거로 인한 낮은 접합력과 도금액 내 첨가물에 의한 비저항 증가 등의 문제를 갖고 있다. 이와 같은 문제를 해결하기 위하여, 꾸준한 연구가 진행되어 왔다. S. P. Chong 등⁶⁾, Joseph P O'Kelly 등⁹⁾, 그리고 Yosi Shacham-Diamand 등¹⁰⁾의 다양한 연구

*Corresponding author. E-mail : schwein@kitech.re.kr

팀에 의하여 저저항 무전해 구리 도금공정에 대한 연구가 진행되었으며, Jun Li 등¹¹⁾은 첨가제 양에 따른 무전해 구리 피막의 비저항 변화를 연구하였다. 또한, J. Ge 등¹²⁾은 전처리 상태에 따른 무전해 피막과 소지 사이의 접합력의 크기를 비교하였으며, Chun-Jen Chen 등¹³⁾은 도금액 내의 첨가제의 양에 따른 접합력의 변화를 관찰하였다. 이와 같은 연구 결과에도 불구하고, 무전해 구리도금액에 사용된 착화제가 구리피막/확산방지막 사이의 접합력 및 비저항에 미치는 영향에 대한 연구결과는 아직 알려진 바가 없다. 따라서, 본 연구에서는 대표적인 착화제인 EDTA-4Na 및 롯셀염을 선택하여 각 착화제가 구리피막의 비저항 및 접합력에 미치는 영향에 대하여 알아보았으며, 그 원인을 XRD를 통한 구조분석결과를 통하여 고찰하였다.

2. Experimental Procedures

본 연구에서 사용된 무전해 구리 도금액은 금속염으로 황산구리($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 환원제로 포름알데히드(HCHO)가 사용되었다. 착화제에 따른 내부응력 및 비저항의 변화를 알아보기 위하여 대표적 착화제인 EDTA-4Na($\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)와 롯셀염($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$)을 각각 이용하여 도금액을 제조하였다. 액의 안정성과 반응성, 석출속도, 레벨링성, 표면 및 단면의 조직과 형상 관찰 후 양질의 무전해 동전해질 기본조성을 선정하였다. 실험에 사용된 시편은 실리콘 웨이퍼상에 물리증착법(PVD)으로 형성된 탄탈륨(Ta) 확산방지막을 사용하였다. 환원제의 산화를 통한 무전해 도금을 확산 방지막 표면 위에 제한하기 위해서는 탄탈륨 표면을 활성화가 필요하였다. 이를 위하여 우선적으로 불산과 질산이 포함된 수용액을 이용하여 표면 산화막을 식각한 후 주석-팔라듐 2단계 활성화 공정을 진행하였다. 주석용액을 통한 민감화 공정에는 염화주석(SnCl_2) 10 g/l과 염산(HCl) 20 ml/l가 이용되었으며, 팔라듐 활성화 공정에는 염화팔라듐(PdCl_2) 0.1 g/l과 염산(HCl) 5 ml/l가 사용되었다. 각 공정 후 초순수로 5분간 세척하였다. 무전해 구리 도금은 상기 도금액을 이용하여 pH 12~14, 25°C에서 실시하였으며, pH 조절은 수산화나트륨(NaOH)으로 진행하였다. 무전해 구리 피막의 결정구조 분석을 위하여 X선 회절 분석기(Panalytical, X'pert-Pro)를 이용하였다. Cu K_α 를 사용하였으며, 데이터는 30도부터 90도까지 0.05° 간격으로 저장하였다. 구리 피막의 표면저항은 4탐침 측정기(4-point probe)를 이용하여 Van der Pauw 방법¹⁴⁾으로 측정하였다. 집속이

온(FEI, NOVA-600)으로 시편을 밀링한 후 주사전자현미경(FEI, SIRION-400)을 이용하여 구리 피막의 두께를 측정하였다. 측정된 피막 두께와 표면저항을 곱하여 무전해 구리피막의 비저항을 계산하였다. 피막 내의 불순물의 상대적인 비교를 위하여 비행시간형 2차 이온 질량 분석법(IonTof, TOF, SIMS5)으로 구리 피막 표면을 분석하였다. 오염 제거를 위하여 DC sputtering으로 $500 \times 500 \text{ mm}^2$ 의 넓이를 세척하였으며, 이후 30 keV의 Bi^+ 이온 빔을 이용하여 $100 \times 100 \text{ mm}^2$ 영역을 분석하였다.

3. Results and Discussion

3.1 Effect of complexing agent on adhesion strength of electroless Cu deposit

무전해 도금액 내의 착화제의 종류가 구리 피막의 내부응력에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각각 EDTA-4Na와 롯셀염이 착화제로 사용된 도금액을 이용하여 약 200 nm의 두께로 도금을 진행하였다. 아래 그림 1(a)에서 알 수 있듯이, EDTA-4Na가 사용된 도금액에서 얻어진 피막의 경우 구리 피막이 확산방지막에서 완전히 박리되어 있음을 확인할 수 있었다. 20분 이상 도금이 진행되는 경우에는 도금이 지속됨에 따라 시편 전체에서 박리가 진행되어, Ta 확산방지막이 표면에 노출되었다. 이와 달리 롯셀염으로 착화된 도금액을 이용한 경우 그림 1(b)에서와 같이 구리피막/확산방지막 사이의 박리현상 없이 높은 접합력을 보였다.

무전해 도금 피막과 소지 사이의 접합력은 소지의 전처리 상태, 거칠기, 그리고 도금 피막의 내부응력 등 다양한 요소에 의하여 결정된다. 이번 실험에서는 같은 공정으로 전처리된 동일 소지를 사용하였기 때문에, 그림 1의 접합력의 차이는 구리피막 내부의 잔류응력에 기인되었을 가능성이 높다. 무전

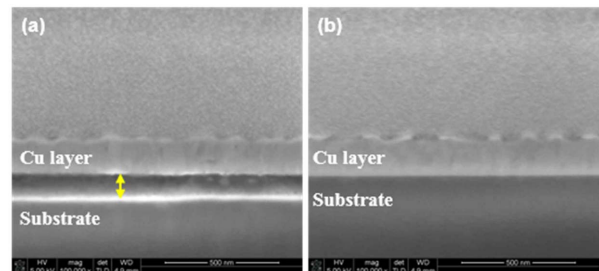


Fig. 1. Cross-sectional images of electroless Cu deposits obtained using EDTA-4NA and Rochelle's salt as a complexing agents, respectively. Yellow arrow in (a) indicates the peeled Cu layer off the substrate.

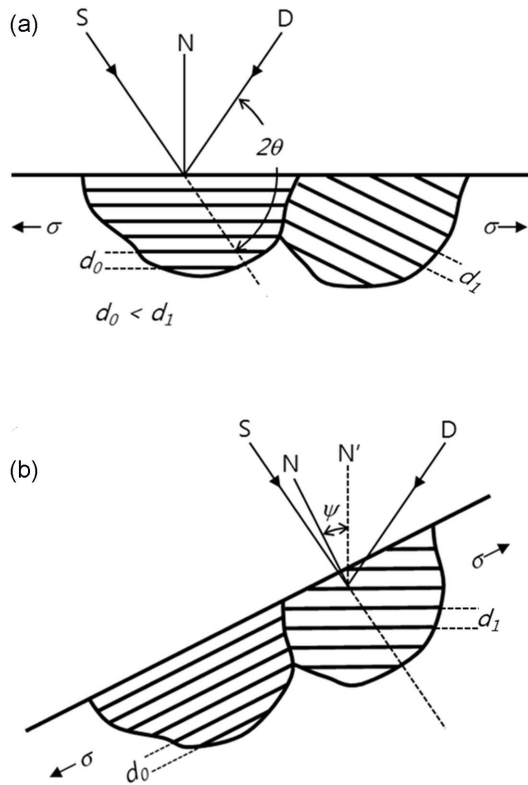


Fig. 2. (a) $\psi = 0$. (b) $\psi = \psi$ (sample rotated through some known angle ψ). D, x-ray detector; S, x-ray source; N, normal to the surface.

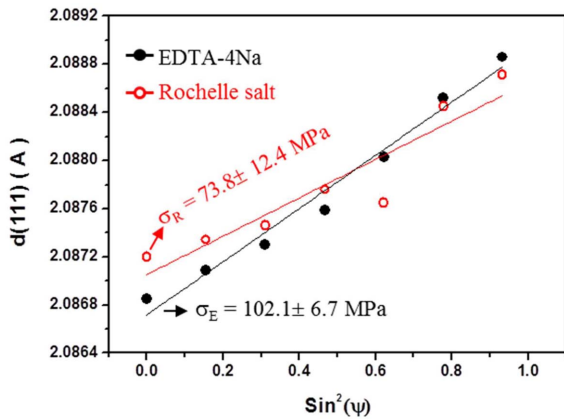


Fig. 3. A $d(111)$ versus $\sin^2\psi$ plots for electroless Cu deposits obtained using EDTA-4NA and Rochelle's salt as a complexing agents, respectively.

해 구리 피막 내부의 잔류응력은 XRD분석으로부터 측정 가능하다. 그림 2는 XRD를 이용하여 내부응력을 측정하는 방법의 원리를 간략하게 묘사한 그림이다. 그림 2(a)에서 알 수 있듯이 피막에 인장응력이 잔류되어 있는 경우 피막과 평행을 이루는 면은 포아송 비에 의하여 면간거리(d_0)가 줄어든다. 반면 피막과 평행하지 않는 면은 인장력이 작용하

기 때문에 면간거리(d_1)가 d_0 비하여 증가한다. 따라서, 그림 2(b)와 같이 인장응력이 작용하는 시편에 X-ray beam의 입사각(y)을 변화시키면서 XRD 분석을 진행할 경우에는 y 가 증가함에 따라 회절피크의 위치(2θ)는 감소하게 된다. 이때, 2θ 와 $\sin^2\psi$ 의 관계를 이용하면 내부응력의 크기를 계산할 수 있다¹⁵⁻¹⁶. 그림 3은 EDTA-4Na와 롯셀염을 착화제로 이용하여 형성된 무전해 구리도금 피막의 내부응력을 XRD를 이용하여 측정된 결과이다. 시편과 X-ray beam 사이의 각도(y)를 변화하면서 (111)면 회절피크의 정확한 위치를 측정 한 후, 2θ 와 $\sin^2\psi$ 의 관계를 이용하여 내부응력을 계산하였다. 이 결과에서 알 수 있듯이 EDTA-4Na가 사용된 경우의 무전해 구리 피막은 102.1 ± 6.7 MPa의 인장응력을 받고 있었다. 착화제를 롯셀염으로 대체한 경우에는 구리피막의 인장응력이 73.8 ± 12.4 MPa로 EDTA-4Na 사용시보다 다시 감소함을 확인할 수 있었다. 무전해 도금 피막의 내부응력은 크게 extrinsic stress와 intrinsic stress로 나눌 수 있다¹⁷. extrinsic stress는 주로 구리 피막과 소지상 사이의 열팽창계수 (coefficient of thermal expansion, CTE)의 차이에 의하여 발생하는 반면, intrinsic stress는 구리 피막의 내부 구조에 의하여 생성된다. 본 실험의 무전해 도금은 상온에서 진행되기 때문에, 식 (1)로 표현되는 extrinsic stress는 구리 피막의 내부응력 차이에 큰 기여를 하지 못하고, 따라서 구리 피막의 intrinsic stress가 내부응력을 결정하는 중요한 역할을 한다. 무전해 도금 공정에서 형성된 Intrinsic stress는 주로 도금액의 조성 및 도금 조건에 영향을 받는다고 알려져 있다. 본 실험에서는 착화제 외에는 도금액의 조성 및 도금 조건의 차이가 없기 때문에, 그림 3의 내부응력의 차이는 착화제에 따른 무전해 구리 피막의 구조의 차이에 기인하였을 것으로 판단된다.

$$\alpha_i = \frac{\Delta\alpha \times \Delta T \times \Delta E_f}{1 - \nu_f} \tag{1}$$

$\Delta\alpha$ 는 무전해 구리 피막과 소지의 열팽창계수의 차이, ΔT 는 온도편차, E_f 는 구리피막의 영률; 112 GPa ¹⁸), 그리고 ν_f 는 구리피막의 푸아송비; 0.4 ¹⁸) 착화제가 구리 피막구조를 어떻게 변화시켰는지 알아보기 위하여, EDTA-4Na과 롯셀염으로 착화된 각각의 도금액에서 얻어진 무전해 구리피막의 구조를 XRD를 이용하여 분석하였다. 그림 4에서 알 수 있듯이, 착화제의 종류와 관계없이 2θ 가 약 43° , 50° 그리고 74° 인 위치에서 회절 피크를 나타내었으며, 이는 각각 (111), (200) 그리고 (220) 면과 일치하였다.

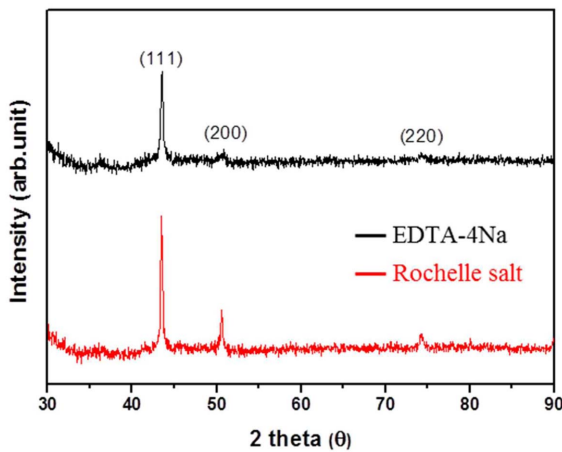


Fig. 4. X-ray diffraction peaks for electroless Cu deposits obtained using EDTA-4Na and Rochelle's salt as a complexing agents, respectively.

유사한 회절피크의 위치와는 달리 회절피크의 세기는 서로 다른 경향을 보였다. EDTA-4Na을 사용한 경우 (200)면 회절피크의 세기에 대한 (111)면 회절피크의 세기 $I(111)/I(200)$ 는 7.53으로 롯셀염의 3.52에 비하여 두배 이상 높았다. D.A. Porter 등¹⁹⁾에 따르면, 면심입방구조(FCC) 금속에서 (111)면의 표면에너지는 (200)면에 비하여 낮다. 따라서, EDTA-4Na를 착화제로 사용하여 얻은 피막의 경우에는 그림 3에서와 같이 높은 인장응력이 인가되기 때문에 전체적인 에너지를 낮추기 위하여 (111)면이 우선적으로 성장하였다고 예상할 수 있다. 이와 같은 인장응력의 크기에 따른 우선방위의 형성은 구리와 동일한 FCC구조를 갖는 알루미늄 피막에서도 확인된 바가 있다²⁰⁾.

일반적으로, XRD 분석으로 얻어진 피크의 위치 및 반폭거리를 Sherrer's equation에 대입하면 결정크기를 구할 수 있다. 그러나 Sherrer's equation을 이용하는 경우 스트레인에 의한 반폭거리 증가는 무시된다. 착화제로 EDTA-4Na과 롯셀염을 사용한 경우 도금 피막의 내부응력이 차이 나기 때문에 스트레인에 의한 영향을 무시할 수 없다. G.K Williamson 등은²¹⁾ 결정크기와 스트레인에 의한 반폭거리 변화를 모두 고려한 Williamson-Hall plot을 보고하였다(eq. 2).

$$B_{tot}(\cos \theta) = [B_{size} + B_{strain}](\cos \theta) = \frac{K\lambda}{L} + 4\epsilon \sin \theta \quad (2)$$

L은 결정의 크기, K는 형상인자(shape factor (typically about 0.9)), λ 는 X-ray의 파장길이(약 0.1541 nm), B는 반폭거리, ϵ 은 스트레인.

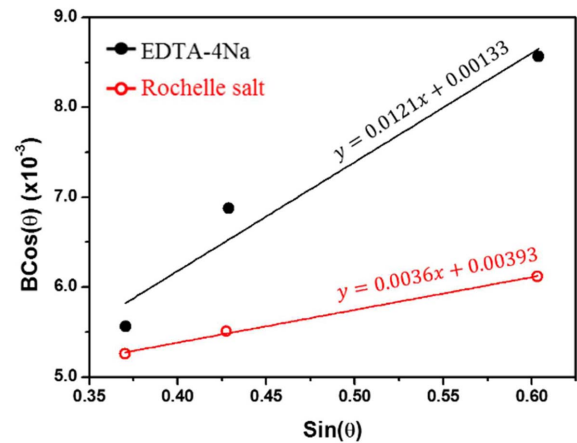


Fig. 5. The Williamson-Hall analysis of electroless Cu deposits obtained using EDTA-4Na and Rochelle's salt as a complexing agents, respectively. Fit to the data, the crystalline sizes are extracted from the y-intercept of the fit.

그림 5는 XRD 분석 데이터를 바탕으로 $B\cos\theta$ 와 $\sin\theta$ 의 관계를 나타낸 결과이다. 최소자승법(Least-square method)를 이용하여 $B\cos\theta$ 와 $\sin\theta$ 사이의 관계식을 도출하였다. 이렇게 구해진 식의 y절편(= $K\lambda/L$)를 이용하여 결정크기를 계산한 결과, 롯셀염을 이용하여 착화된 경우 ~104.3 nm로 EDTA-4Na을 사용한 경우의 ~35.3 nm에 비하여 조대한 결정크기를 나타내었다. 롯셀염 사용을 통한 조대한 결정은 피막 내의 결정립계의 부피를 감소시킨다. 나노 결정 피막에서 결정립계가 무질서한 구조로 높은 내부응력을 갖고 있음을 고려하면²²⁾, 이 때의 낮은 내부응력은 조대한 결정크기 때문이라 판단된다. 결정크기가 증가함에 따라 내부응력이 낮아지는 현상은 기존 시뮬레이션 결과²²⁾ 및 실험 결과²³⁾와도 일치한다.

3.2 Effect of complexing agent on the electrical resistivity of electroless Cu deposit

무전해 도금액 내의 착화제가 구리 피막의 전기 비저항에 미치는 영향을 알아보기 위하여 각각 EDTA-4Na과 롯셀염이 착화제로 사용된 도금액을 이용하여 다양한 두께로 피막형성 후 비저항을 측정하였다. 비저항 측정은 4탐침 측정기(4-point probe)를 이용하여 Van der Pauw 방법¹⁴⁾으로 측정하였으며, 그 결과를 그림 6에 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있듯이, EDTA-4Na의 경우 약 20 nm 두께에서 11.35 mW/cm 었던 비저항 값이 피막의 두께가 증가함에 따라 감소하여 약 100 nm 두께에서는 5.02 mW/cm의 비저항 값을 나타내었다. 롯셀염을 이용한 경우에도 비슷한 경향을 보였으며 약 20 nm에

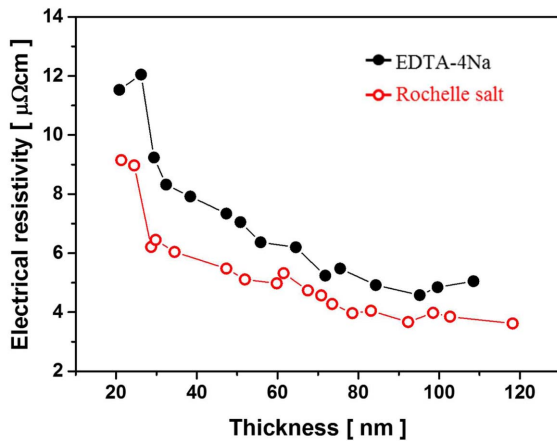


Fig. 6. Variation of electrical resistivity of electroless Cu deposits obtained using EDTA-4Na and Rochelle's salt as a complexing agents as a function of thickness.

서 9.20 mW/cm, 약 100 nm에선 4.27 mW/cm을 보였다. 특히, 피막의 두께와 상관없이 EDTA-4Na의 경우 롯셀염을 사용했을 때에 비하여 항상 높은 비저항을 나타내었다.

일반적으로 구리 피막의 비저항은 피막 내의 불순물의 농도에 큰 영향을 받는다. 착화제에 따른 피막 내의 불순물의 종류와 상대적인 양을 확인하기 위하여 TOF-SIMS를 이용하여 피막의 조성을 분석하여, 그 결과를 그림 7에 나타내었다. 두 착화제로 얻어진 피막 모두 구리, 나트륨, 칼륨 및 미량의 수산화탄소가 검출되었다. 여기서 주목할만한 점은 롯셀염을 이용하여 얻어진 피막의 경우 비저항이 더 낮음에도 불구하고, 주요 불순물인 나트륨과 칼륨의 양이 더 높게 검출되었다는 사실이다. 특히, 칼륨은 약 3배 이상 높게 검출되었는데, 이는 칼륨이 롯셀염을 구성하고 있는 원소 중 하나이기 때문에 피막 내에 상대적으로 높은 농도로 존재한다고 판단되었다. 롯셀염 사용으로 얻어진 피막의 낮은 비저항은 피막의 구조의 관점에서 해석할 수 있다. 그림 5의 결과에서 알 수 있듯이, EDTA-4Na를 사용하여 얻어진 피막의 결정 크기는 롯셀염의 경우에 비하여 1/3 수준으로 미세하며, 따라서 높은 분율의 결정립계를 갖게 된다. 그 결과 결정립계에서의 전자 산란(Electron scattering)이 활발해져 피막의 비저항이 높아진 것으로 판단된다²⁴⁾.

4. Conclusion

본 연구에서는 반도체 배선용 무전해 구리 도금에서 착화제가 구리피막과 Ta 확산방지막 사이의 접합력 및 구리도금 피막의 비저항에 미치는 영향에

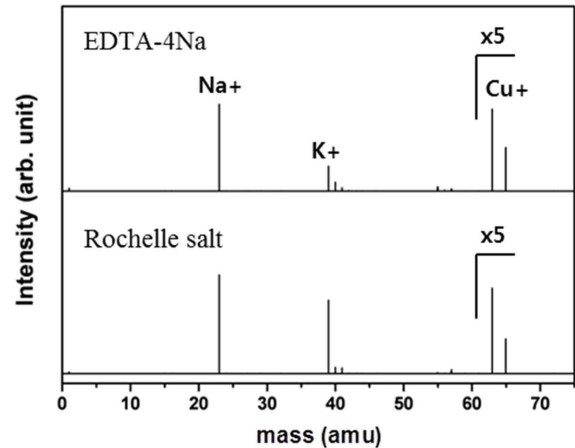


Fig. 7. Positive secondary ion spectra from electroless Cu deposits obtained using EDTA-4Na and Rochelle's salt as a complexing agents, respectively (mass ranges 0 ~ 75 amu).

대하여 고찰하였다. 롯셀염으로 착화된 경우 EDTA-4Na 사용시에 비하여 높은 접합력을 나타내었으며, 이러한 높은 접합력은 롯셀염 사용시 조대한 결정 크기로 인하여 고응력의 결정립계 분율이 줄어들어 전체 내부응력이 낮아지기 때문으로 판단되었다. 결정구조 분석결과, EDTA-4Na를 사용한 경우 높은 인장응력에 의하여 표면 에너지가 낮은 (111)면이 우선적으로 성장하였음을 확인하였다. 또한, 롯셀염으로 착화된 경우 무전해 구리 피막의 불순물 농도가 높음에도 불구하고 더 낮은 비저항을 나타내었다. 이와 같은 결과는 EDTA-4Na를 착화제로 사용한 경우 구리 피막내의 높은 결정립계 분율로 인하여 전자산란이 활발히 진행되기 때문으로 판단되었다.

References

1. T. Osaka, M. Yoshino, Y. Nonaka, J. Sasano, I. Matsuda, Y. Shacham-Diamand, *J. Electrochimica Acta*, 51 (2005) 916.
2. Y. Lantsov, R. Palmans, K. Maex, *Microelectronic Engineering*, 50(1-4) (2000) 441.
3. Z. Wang, R. Obata, H. Sakaue, T. Takahagi, S. Shingubara, *Electrochimica Acta*, 51(12) (2006) 2442.
4. J. J. Kim, S. K. Cho, O. J. Kwon, *Korean Chem. Eng. Res.*, 47(2) (2009) 141.
5. J. J. Kim, S. K. Kim, Y. S. Kim, *J. Vac. Sci. Technol.*, B21(1) (2003) 33.
6. S. P. Chong, Y. C. Ee, Z. Chen, S. B. Law, *Surf. Coat. Tech.*, 198(1-3) (2005) 287.
7. K. J. Park, H. C. Koo, M. J. Kim, O. J. Kwon, J. J. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, 158(9) (2011) D541.
8. T. H. Lim, H. C. Koo, K. J. Park, M. J. Kim, S.

- K. Kim, J. J. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, 159(3) (2011) D142.
9. J. P. O'Kelly, K. F. Mongey, Y. Gobil, J. Torres, P. V. Kelly and G. M. Crean, *Microelectronic Engineering*, 50(1-4) (2000) 473.
10. Y. Shacham-Diamand, S. Lopatin, *Electrochimica Acta*, 44(21-22) (1999) 3639.
11. J. Li, H. Hayden, P. A. Kohl, *Electrochimica Acta*, 49(11) (2004) 1789.
12. J. Ge, M. P. K. Turunen and J.K. Kivilahti, *Thin Solid Films*, 440(1-2) (2003) 198.
13. C. J. Chen, K. L. Lin, *Thin Solid Films*, 370(1-2) (2000) 106.
14. L. J. van der Pauw, *Philips Res. Rep.* 13 (1958) 1.
15. V. M. Hauk, in: E. Kula, V. Weiss (Eds.), *Residual Stress and Stress Relaxation*, Plenum Press, (1982) 117.
16. B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-ray Diffraction*, 3rd edition, Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ, (2001) 435.
17. G. O. Mallory, J. B. Hajdu, *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*, American Electroplaters and Surface Finishers Society Orlando, FL, (1990) Chapter 4.
18. C. R. Barrett, W. D. Nix, A. S. Tetelman, *The Principles of Engineering Materials*, Prentice-Hall, New Jersey, (1973) Chapter 6.
19. D. A. Porter, K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Chapman & Hall, London, (1992) 112.
20. S. P. Kim, H. M. Choi, S.K. Choi, *Thin Solid Films*, 322(1-2) (1998) 298.
21. G. K. Williamson and W.H. Hall, *Acta Metall.* 1 (1953) 22.
22. Y.B. Guo, T. Xu, and M. Li, *Philosophical Magazine*, 92 (2012) 3064.
23. F. Czerwinski, *J. Electrochem. Soc.*, 143(10) (1996) 3327.
24. A. Kumar and O.P. Katyal, *J. Mat. Sci. Lett.* 9 (1990) 1094.