

전해액 조성이 전기도금으로 제작된 구리박막의 특성에 미치는 영향

송유진*, 서정혜*, 이연승*, 염기수*, 류영호**, 홍기민**

*한밭대학교 정보통신공학과, **충남대학교 물리학과

Effect of electrolyte composition on Cu thin film by electroplating

Yoojin Song*, Jung-Hye Seo*, Youn-Seoung Lee*, Keesoo Yeom*, Young-Ho Ryu**, Kimin Hong**

*Department of Information Communication Engineering, Hanbat National University

**Department of Physics, Chungnam National University

E-mail : yslee@hanbat.ac.kr, ksyjeom@hanbat.ac.kr

요약

반도체 소자의 소형화에 따라 낮은 비저항을 가진 구리가 ULSI의 금속배선으로 사용되고 있다. 구리선의 비저항은 RC delay와 집적회로의 신호전달에 영향을 미치게 된다. 본 논문에서는 전기도금된 구리박막의 비저항에 대해 전해액이 미치는 영향을 조사하였다. 4탐침 표면저항측정기로 비저항을 평가하였고, XRD (X-ray Diffraction), AFM (Atomic Force Microscope), FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)로 박막의 특성을 조사하였다. 실험한 결과, 전해액의 조건이 전기도금으로 증착된 낮은 비저항을 갖는 구리박막의 형성에 있어 중요한 역할을 하는 것을 확인하였다.

ABSTRACT

Cu has been used for metallic interconnects in ULSI applications because of its lower resistivity according to the scaling down of semiconductor devices. The resistivity of Cu lines will affect the RC delay and will limit signal propagation in integrated circuits. We investigated the electrolyte effects of the electroplating solution in the resistivity value of Cu films grown by electroplating deposition (EPD). The resistivity was measured with a four-point probe and the material properties were investigated with XRD (X-ray Diffraction), AFM (Atomic Force Microscope), FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) and XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). From these experimental results, we found that the electrolyte condition plays an important role in formation of Cu film with lower resistivity by EPD.

키워드

resistivity, electroplating, copper, electrolyte

I. 서론

반도체 소자의 집적화/소형화에 따라 ULSI의 금속배선에 있어 금속의 낮은 비저항이 요구되고 있다. 구리박막은 알루미늄에 비해 낮은 비저항과 높은 전류밀도를 가지고 있어 RC 지연 시간을 줄여 소자의 동작 속도를 향상시킬 수 있고, EM(electro-migration)에 대한 내성이 알루미늄보다도 뛰어난 것으로 알려져 반도체 배선 재료로 많이 연구되고 있다.

구리박막은 sputtering, MOCVD, 전기도금법 등으로 주로 제작되고 있다. 이 중 전기도금법은 낮은 증착온도를 가지며 성장속도가 빠르고 화학적 반응이 비교적 간단하고 취급이 쉬우며, gap-filling이 우수하다[1]-[3]. 전기도금을 위한

도금액은 구리이온이 포함된 전해액(electrolyte)과 유기첨가제(organic-additive)를 사용한다. 전해액은 Cu ion, H₂SO₄, Cl ion으로 구성된 용액을 사용하였다. Cu ion은 도금금속이온으로 농도가 클수록 전류밀도와 증착률(deposition rate)을 증가시킨다. H₂SO₄는 도금액의 전도도를 좋게 하여 금속이온의 이동을 원활하게 하고, 도금조건에 맞는 일정 pH로 조절하는 역할을 한다. Cl ion은 유기첨가제와 seed의 접촉을 좋게 하여 성장 메커니즘과 전류밀도에 영향을 준다[4]-[5]. 유기첨가제는 grain 성장 메커니즘과 결정성, grain 크기 같은 미세구조 변화를 개선시킨다[6]-[11]. 따라서 전해액의 조건에 따라 전류밀도와 도금 pH, 성장 메커니즘이 변화되는데, 이는 구리박막의 물리적 특성을 변화시켜 비저항 값

은 전기적 특성에 영향을 미치게 된다. 궁극적인 구리 금속연결을 위한 구리선이나 박막의 비저항은 1.7 $\mu\Omega\text{cm}$ 이다. 그러나 구리 금속배선의 물리적 특성과 전기적 특성의 상관관계에 대한 연구는 아직 충분하지 않다. 본 논문에서는 전기 도금된 구리박막의 비저항에 대해 전해액이 미치는 영향을 조사하였다.

II. 실험

구리도금을 위해 사용된 기판은 Cu(20 nm) / Ti(20 nm) / p-type Si(100) 웨이퍼이다. Ti 위에 증착된 20 nm의 구리 seed layer는 전자선 증착 (e-beam evaporation) 방식에 의해 형성되었다.

전기도금은 정전압 방식으로 기준전극, 상대전극 및 작용전극을 사용하는 3-전극 방법을 이용하였다. 기준전극은 Ag/AgCl 전극이고, 상대전극은 백금판이며, 도금이 이루어지는 작용전극은 20 nm 의 구리 seed가 있는 웨이퍼로 하였다. 전기도금은 -0.3 V의 정전압을 가하여 600초 동안 상온에서 이루어졌다.

도금조건에 따른, 구리 박막의 특성을 조사하기 위해 표면저항, 결정성, 박막두께, 단면구조, 화학조성 등을 측정·분석하였다. 구리 박막의 증착두께 및 증착률의 변화를 측정하기 위해 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope ; FEI, Netherlands, Model Sirion)을 이용하였으며, AFM (Atomic Force Microscope ; VEECO, USA)을 이용하여 표면거칠기 (rms roughness)를 조사하였다. 결정성의 변화를 측정하기 위해 XRD (X-ray Diffraction ; Rigaku, Japan, Model M/Max-III A)를 이용하였고, 화학 조성 및 표면 산화도를 분석하기 위해 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy ; PHI 5700)를 이용하였다. XPS 측정 시, Al K α (1486.6 eV) 원을 사용하였고, 얻어진 스펙트럼은 분석을 위해 Cu 2p $_{3/2}$ 의 결합에너지 (932.7 eV)를 기준으로 보정되었다. 그리고 도금된 구리박막의 전기적 특성으로서, 표면저항(R $_s$)은 4탐침법 (4-point probe)을 이용하여 측정되었다.

III. 결과 및 고찰

구리 도금에 있어, 전해액 변화에 따른 구리박막의 특성을 조사하기 위해 유기첨가제는 고정시키고 전해액의 조성을 표 1과 같이 변화시켜 주었다. 유기첨가제의 가속제, 억제제, 평탄제는 각각 6, 2.5, 2 mL/L을 사용하였다.

표 1. 전해액 조성

전해액	Samples	
	LCL	UCL
Cu (g/L)	35	45
H $_2$ SO $_4$ (g/L)	8	13
Cl (ppm)	40	60

그림 1은 FE-SEM으로 측정된 박막의 단면을 비교한 그림이다. 동일한 시간동안 전기도금 하였지만 전해액 조건에 따라 도금된 구리박막의 두께가 다른 것을 확인할 수 있다.

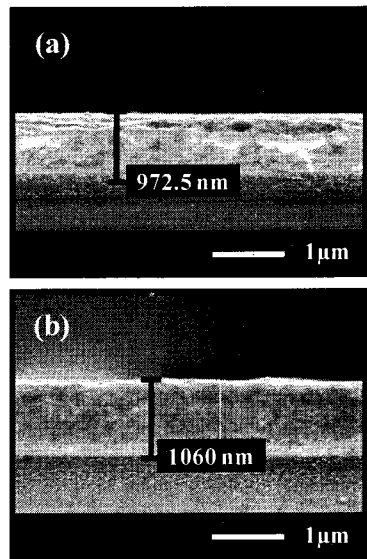


그림 1. 전해액 양 증가에 따른 구리박막의 FE-SEM 단면 이미지; (a) sample LCL, (b) sample UCL

그림 2에 FE-SEM 측정으로 구한 Cu두께를 증착시간으로 나누어 구한 증착률을 나타내었다. Sample UCL이 sample LCL에 비하여 구리 증

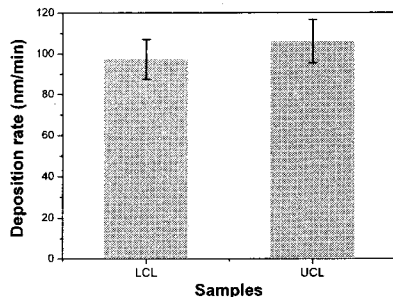


그림 2. 전해액 양 증가에 따른 구리박막의 증착률

착률이 크게 나타나고 있다. Sample UCL의 경우 증착률이 sample LCL 보다 큰 이유는 sample UCL 제작을 위한 전해액의 구리이온 농도가 sample LCL의 경우보다 높아서 전기도금 시 전류밀도를 더 높여주게 되어 증착률을 증대 시킨 것으로 판단된다.

이렇게 증착된 박막에 대해 전기도금에 의한 표면의 불순물 정도 및 도금된 구리박막의 상태를 확인하기 위하여 XPS를 이용하여 표면분석을 하였다. 전해액에 포함되어 있는 황(S)과 염소(Cl)는 XPS 검출한계 내에서 검출이 되지 않아, 표면 불순물로 남아있지 않음을 확인하였다.

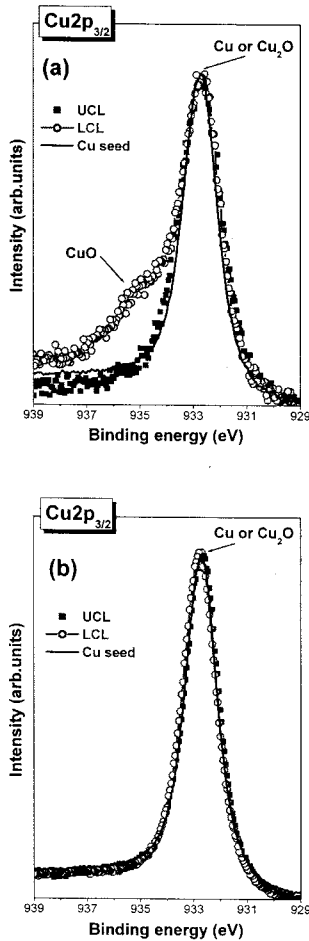


그림 3. 정규화 한 XPS Cu 2p_{3/2} 스펙트럼; (a) 에칭 전, (b) 에칭 후

그림 3은 구리박막의 상태변화를 조사하기 위해 측정된 Cu 2p_{3/2} 스펙트럼을 보여주고 있다. Sample이 공기 노출된 후인 그림 3의 (a)를 보면, Cu seed로부터 얻은 Cu 2p_{3/2} 스펙트럼에 비하여 sample LCL은 높은 에너지 쪽에 있는

CuO phase가 관찰되었다. 하지만 Ar⁺ 이온으로 2분 에칭 한 후 그림 3의 (b)에서는 모든 CuO phase가 사라지고 metallic Cu (932.7 eV) 만 보이는데, 이는 구리박막의 표면에 형성된 CuO phase가 제거되었기 때문이라 생각된다. 하지만 Cu 2p_{3/2} 스펙트럼에서 Cu₂O와 metallic Cu는 본래 비슷한 결합에너지와 모양을 지녔기 때문에 에칭 후 CuO phase가 제거되었다고 표면의 산화물들이 다 제거되었다고 말할 수는 없다.

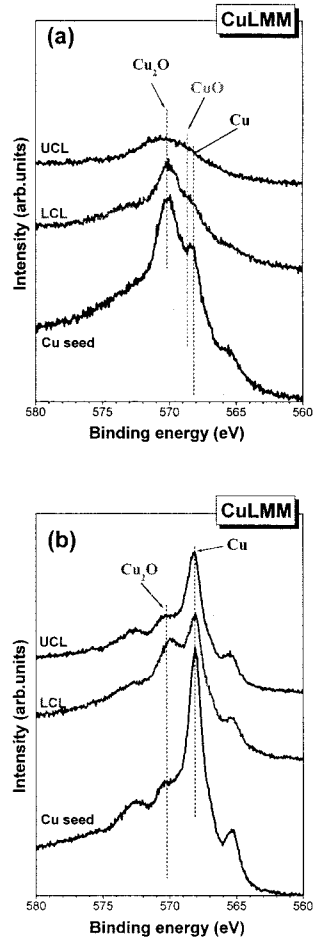


그림 4. X-ray induced Cu LMM 스펙트럼; (a) 에칭 전, (b) 에칭 후

Cu₂O phase를 조사하기 위해 Cu 2p의 화학 구조 변화를 좀 더 자세히 볼 수 있는 x-ray induced Cu LMM Auger 스펙트럼을 측정하였다. 그림 4 Cu LMM Auger 스펙트럼의 에칭 전인 그림 4 (a)를 보면 Cu₂O peak (~570 eV)이 강하게 나타났음을 알 수 있다. 하지만 에칭 후 Cu₂O peak은 줄어들고, metallic Cu peak (~568

eV)은 깨끗하게 보이는 것을 그림 4의 (b)를 통해 확인할 수 있다. 그림 4의 (b)에서 sample UCL의 metallic Cu peak이 분명해 보이는 것으로 보아 공기 중의 산소가 sample LCL에 비해 깊이 침투하지 못하여 산화층이 얇게 생성되었으리라 생각된다. 산소가 깊이 침투하지 못한 것은 박막의 밀도가 높아서 생긴 결과로 추측할 수 있다.

박막의 표면 거칠기를 알아보기 위해 AFM 측정을 하였다. 그림 5는 AFM 이미지로, sample LCL과 sample UCL의 거칠기는 각각 6.59 nm와 5.21 nm 로 확인되었다. AFM 측정 결과, sample UCL의 표면 거칠기 값이 sample LCL 보다 작은 것을 알 수 있었는데, 표면 거칠기 값이 감소한 것은, 앞의 XPS 결과와 마찬가지로 전해액 증가에 의해 구리전류밀도가 증가하여 박막의 밀도가 높아졌기 때문이라 생각된다.

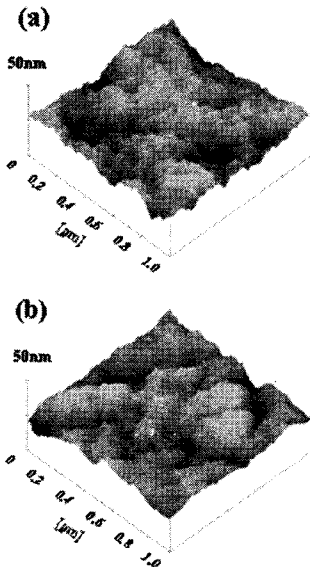


그림 5. 전해액 양 증가에 따른 구리박막의 표면 형상 AFM 이미지;
(a) sample LCL, (b) sample UCL.
(표면 거칠기: (a)는 6.59 nm, (b)는 5.21 nm)

박막의 비저항에 영향을 주는 요소 중 하나인 결정성을 XRD로 확인하였다. 그림 6의 XRD 패턴을 보면, 두 sample 모두 43° 근처에서 Cu(111) 방향이 매우 우세하다. 하지만 Cu(200)와 Cu(220) 방향도 함께 공존하고 있다. Cu(220) peak의 세기(Intensity)와 Cu(111) peak의 세기를 비교해 본 결과 두 sample 모두 Cu(220) peak이 Cu(111) peak의 약 6/1000 정도였다. 결과적으로 전기도금에 의해 형성된 구리박막의 결정구조는 Cu(111) 방향이 매우 우세한 다결정 구조라는 것을 알 수 있었으며, 전해질의 농도변화에 따른 두 sample 간의 결정구조 상의 차이가 거의 없다는 것을 알 수 있었다. 일반적으로, 상온에서 구리박막이 Cu(111) 방향성을 가질 때 비저항이 가장 낮으며, Cu(200) 또는 Cu(220)의 방향성이 존재하면 구리박막의 비저항이 증가하는 것으로 알려져 있다. 따라서 Cu(111) 우선배향은 박막의 비저항을 낮추는데 유리할 것이라 판단된다.

조는 Cu(111) 방향이 매우 우세한 다결정 구조라는 것을 알 수 있었으며, 전해질의 농도변화에 따른 두 sample 간의 결정구조 상의 차이가 거의 없다는 것을 알 수 있었다. 일반적으로, 상온에서 구리박막이 Cu(111) 방향성을 가질 때 비저항이 가장 낮으며, Cu(200) 또는 Cu(220)의 방향성이 존재하면 구리박막의 비저항이 증가하는 것으로 알려져 있다. 따라서 Cu(111) 우선배향은 박막의 비저항을 낮추는데 유리할 것이라 판단된다.

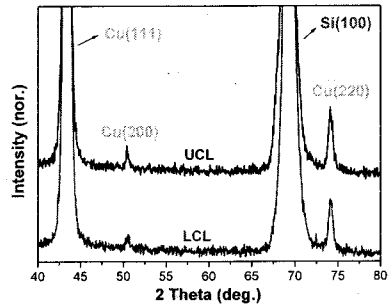


그림 6. 전해액 양 증가에 따른 구리박막의 XRD 패턴

전해액 증가에 따른 구리 도금 박막의 표면저항과 비저항(ρ)은 표 2와 같다.

표 2. 전해액 양 증가에 따른 구리박막의 표면저항 및 비저항

	Samples	
	LCL	UCL
표면저항 ($m\Omega/\square$)	25.8	21.3
비저항 ($\mu\Omega cm$)	2.51	2.26

도금된 구리박막의 비저항은 FE-SEM으로 구한 두께 (t)와 4탐침법으로 구한 표면저항을 이용하여 아래와 같이 구할 수 있다.

$$\rho = R_s \cdot t$$

박막의 비저항은 박막 미세구조에 있어 결정의 크기가 크고 고르며, void가 적을수록 작은 값을 가진다. 따라서 비저항은 미세구조 변화의 중요한 척도이며 EM현상은 이 비저항 값의 변화에 가장 큰 영향을 받는다. 비저항은 sample UCL이 2.26 $\mu\Omega cm$ 로 sample LCL 보다 작았다. 비저항에 영향을 주는 주요 요소 중의 하나인 결정구조는, sample UCL과 LCL 모두 Cu(111) 방향이 매우 우세한 다결정 구조를 갖고 있어, 이러한 비저항의 차이가 결정구조에 의해 발생하였다고 보기는 어렵다. 하지만 전해질 농도의 증가에 의해 비저항이 낮아졌다.

전해질 농도변화에 의해 두 sample간에 발생

된 변화로는, sample UCL의 경우, sample LCL에 비하여 구리이온농도의 증가로 인해 증착률이 증가하였고, 표면 거칠기는 감소하였으며, 공기노출에 의한 표면산화정도가 보다 감소하였다. 이것으로 보아 sample UCL의 구리박막의 조밀도가 sample LCL의 박막 조밀도보다 높은 것으로 추정되며, 이러한 보다 조밀한 박막의 밀도가 비저항을 낮추는데 영향을 준 것으로 판단된다. 이러한 판단은 void가 적을수록 작은 비저항을 갖는다는 것과는 일치한다.

이상적인 구리배선의 비저항은 약 $1.7 \mu\Omega\text{cm}$ 이다. 하지만 sample UCL의 비저항은 이보다 높은 $2.26 \mu\Omega\text{cm}$ 이다. 이렇게 비교적 높은 비저항 값을 가지는 것은 XRD 결과에서 확인하였듯이 Cu(111) 방향 이외의 Cu(200), Cu(220) 방향의 결정이 존재하고, 구리박막의 표면에 남아있는 구리산화물 때문인 것으로 판단된다.

IV. 결론

전해액의 농도를 변화시켜 전기도금법으로 구리박막을 제작한 후, 전기적 특성과 물리적 특성의 상관관계에 대해 조사하였다. 본 연구의 결과 전기도금으로 구리박막을 증착시켰을 때, 증착률은 sample UCL이 106 nm/min로 sample LCL보다 높았다. Sample UCL의 표면 거칠기와 비저항 값이 5.18 nm, $2.26 \mu\Omega\text{cm}$ 로 각각 조사되어 sample LCL보다 물리/전기적 특성이 우수하였다. 전기도금된 구리박막은 모두 Cu(200), Cu(220)가 공존하지만 Cu(111) 결정방향이 매우 우세한 다결정 구조이다. XPS 분석결과, 공기에 노출된 후 표면이 산화되어 Cu_2O 와 CuO phase가 관찰되었다. 하지만, 표면 에칭 후 이들 산화물들이 제거되는 것으로 보아 공기 노출에 의해 생긴 표면산화물이라는 것을 알 수 있었다. 그리고 동일조건으로 에칭한 결과, sample UCL의 경우 sample LCL보다 산화물 층이 빠르게 제거된 것으로 보아 sample UCL의 구리박막 밀도가 보다 조밀한 것으로 추정할 수 있었다.

결과적으로, 전해액 농도가 높아지게 되면 도금된 구리박막의 조밀도가 높아져서 표면이 거칠지 않게 되고, 공기 노출에 의한 표면산화도가 낮아짐으로 인해 보다 낮은 비저항 값을 가진 것으로 정리 할 수 있었다.

참고문헌

[1] T. G. Koetter, H. Wendrock, H. Schuehrer, C. Wenzel and K. wetzig, "In situ SEM observation of electromigration phenomena in fully embedded copper interconnect structures", *Microelectronics Reliability*,

vol. 40, p1295, 2000.
 [2] K. K. Choi, S. W. Rhee, "Chemical vapor deposition of copper film from hexafluoroacetylacetonateCu(I)vinylcyclohexane", *Thin Solid Films*, vol. 397, p70, 2001.
 [3] S. D. Yosi, S. Lopatin, "Integrated electroless metallization for ULSI", *Electrochimica Acta*, vol. 44, p3639, 1999.
 [4] Kimin Hong, Jin-Kyu Kim, Seung-Kwon Lee, Sanghun Park, Byunggu Gyun, Young-Dong Ko, Nam-Jin Jeon, Jin-Seok Chung, "Effects of organic additives on magnetoresistance of electrodeposited Ni-Cu thin films", *Phys. stat. sol. (b)* 241, No. 7, 1681-1685, 2004.
 [5] Jin-Gyu Kim, Jungju Lee, Jonghak Bae, Wonbae Bang, Kimin Hong, C. H. Yoon, Derac Son, Keeju Jeong, "Interface between the Electroplated Copper-cobalt Thin Films and the Substrate", *Journal of Magnetism* 11(3), 119-122, 2006.
 [6] J. H. Lee, B. N. Park, S. J. Park, S. Y. Choi, "The Effects of H₂ Addition on the Enhanced Deposition Rate and High Quality Cu Films by MOCVD", *J. Korean Phys. Soc.* 33, S112, 1998.
 [7] Wonbae Bang, Kimin Hong, "Planarity Improvement and Reduction of Coercivity by Organic Additives in Electroplated Ni-Fe Permalloy Thin Films", *Electrochem. Solid-State Lett.* 10(8), J86-J88, 2007.
 [8] M. K. Lee, H. D. Wang, J. J. Wang, "A Cu SEED LAYER FOR Cu DEPOSITION ON SILICON", *Solid State Electron.* 41, 695, 1997.
 [9] B. N. Park, S. C. Bae, S. C. Son, J. H. Lee, S. Y. Choi, C. G. Suk, J. K. Choi, "Film Properties of Copper Grown by the Electroplating Process", *J. Korean Phys. Soc.* 38, 232, 2001.
 [10] Kimin Hong, Jungju Lee, Jinhan Lee, Young-Dong Ko, Jin-Seok Chung, Jin-Gyu Kim, "Property changes of electroplated Cu/Co alloys and multilayers by organic additives" *J. Magnetism and Magnetic Materials* 304, 60, 2006.
 [11] J. H. Kim, Y. G. Seol, N.-E. Lee, "Adhesion Properties of Electroless-Plated Cu Layers on Polyimide Treated by Inductively Coupled Plasmas", *J. Korean Phys. Soc.* 51, S187, 2007.