

무전해 구리 도금액을 이용한 무촉매 구리 도금층 형성에 관한 연구

A study of fabricating catalyst free copper plating layer using electroless copper plating solution

허진영^{a*}, 이흥기^a, 임영생^a

^{a*}한국생산기술연구원 열·표면기술센터(E-mail : isedang@kitech.re.kr)

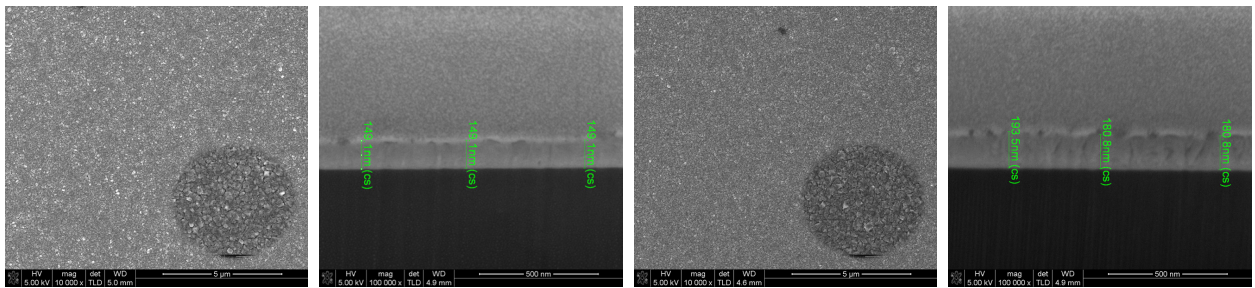
초 록: 본 연구는 비전도성 소재 상에 무전해 동도금(Electroless Copper)이 수행되는 씨앗층이나 촉매공정 없이 직접 구리 석출물을 얻는 방법 중 하나에 관한 연구이다. 실리콘 웨이퍼상에 확산방지를 위한 Ta 금속확산방지(Metal barrier)막층 형성 후 무전해 동도금에 침지 후 최소한의 전류를 인가한 결과 균일한 구리피막을 얻을 수 있었으며, 표면 및 단면 조직 분석결과 이를 확인할 수 있었다.

1. 서론

무전해 도금은 외부에서 전기에너지를 주는 방식의 전기도금과는 달리 수용액 내 존재하는 환원제로부터 금속 이온이 분자로 환원되어 전자를 공급하는 자발적인 산화-환원 반응에 의하여 석출되는 방식으로, 석출물이 치밀하고 균일전착성(uniformity)이 좋으며 도체 및 플라스틱이나 유기체 등 다양한 비전도성 기판에 적용할 수 있다는 장점으로 PCB(printed circuit board) 분야 및 Package 분야, IC(integrated circuit) 각 분야에서 널리 사용되고 있다. 특히, 반도체 배선형성에 있어 고직접화, 협피치화, 대용량화에 따라 패턴, 배선폭의 감소, 길이의 증가가 급변하고 있는 시점에서 무전해 동도금은 느린 석출속도, 접착력, 불순물, 도금액내 조성변화 관리, 공정조건들에 따라 물리적 특성이 달라지는 단점 등이 지적되고 있으나, 우수한 균일성과 초등각 전착 구현이 가능하다는 점에서 기존 방식들의 단점들을 보완할 수 있는 해결기술로 인정받고 있으며, 적용 범위가 점차 넓고 있다.¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾

2. 본론

본 연구에서 사용된 무전해 구리 전해질의 조성물은, 금속염으로는 cupric sulfate를 사용하고 착화제로 potassium sodium tartrate, 환원제로 formaldehyde를 사용하는 알칼리 무전해 동조성물을 기본으로 하며, 여기에 catalyst, buffer, stabilizer, pH adjuster 및 기능성 surfactant들로 조성된 조성물을 사용하였다. 사용된 무전해 동도금액은 pH 12~14(12.5), 25℃에서 10nm/min의 석출속도를 보이는 안정적인 조성물이다. 실험에 사용된 소지는 Si 웨이퍼상에 10nm 두께의 PVD Ta층(metal barrier layer)층만이 형성된 1cm×1cm 샘플을 사용하였다. 순수물질로 전기전도도(electrical conductivity)가 가장 좋은 물질은 Ag $0.63 \times 10^6/cm\Omega$ 이며 다음은 Cu로 $0.596 \times 10^6/cm\Omega$, 다음은 Au $0.452 \times 10^6/cm\Omega$ 이다. Ta는 $0.0774 \times 10^6/cm\Omega$ 로 뛰어난 절연체이다. 또한, 탄탈륨은 대기중에서 산소와 결합(Ta₂O₅)하여 매우 안정적인 상태로 존재한다. 처리공정은 에탄올 30초 cleaning 후 산화층 제거 및 친수성(hydrophilic), 거칠기 부여를 위하여 48~51% 함량의 불산(HF)과 60% 질산(HNO₃), D.I water 혼합액으로 5~10분간 침지하였다. 이어서, D.I water 세척 후, 이와 같이 전처리가 수행된 샘플을 무전해 화학동도금액에 침지시키고 Keithley사의 1kW pulse sourcemeter 2430 model power supply를 사용하여 7mA의 직류전류(DC)를 인가하였다. 이때 액에 유동을 주기 위하여 교반을 약하게 주었다. 처리시간은 3분간 계속하여 전류를 인가하였으며, 이로부터 구리 석출피막을 형성시킬 수 있었다. 석출된 구리 피막에 대하여 FEI사 NOVA 600 모델의 FIB(focus ion beam) 장비를 사용하여 표면조직 및 단면형상을 관찰하여 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1 (a) 표면조직에서와 같이 균일한 구리석출조직을 확인할 수 있었으며 AFM(PsIA, XE-100)을 사용하여 표면조도(roughness) 측정결과 Ra 2.9nm로 양호한 피막을 보였다. (b)에 보인바와 같이 단면관찰 결과 구리층의 두께가 150nm수준으로 잘 형성되었음을 알 수 있었다. (c)와 (d)에는 1mA 직류전류를 10분간 주어 석출된 피막에 대한 결과이며 구리층 두께 180~200nm 수준으로 조밀하게 잘 형성됨을 관찰할 수 있었다.



(a) (b) (c) (d)
Fig. 1. Surface morphology and cross section image by catalyst free electroless copper plating (a)7mA@3min, (b)7mA@3min, (c)1mA@10min, (d)1mA@10min

3. 결론

Ta metal barrier가 형성된 실리콘 웨이퍼상에 무전해 동도금액을 이용하여 씨앗층(seed layer)이나 촉매층(catalyst) 형성공정 없이 cleaning과 etching 공정 후 직접 무전해 동도금액에 침지 후 구리 핵 생성이 될 수 있을 정도만의 최소량의 전류를 인가하였다. 1cm×1cm 크기 샘플에 7mA, 1mA로 각각 3분, 10분간 반응시킨 결과 구리 석출물이 각각 150nm, 190nm 두께로 조밀하게 잘 형성됨을 관찰할 수 있었다. 또한, 단면 관찰결과로부터 밀착성도 양호함을 알 수 있었으며 도금액 또한 안정한 상태를 유지함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. T.Osaka and M.Yoshino and Y.Nonaka and J.Sasano and I.Matsuda and Y.Shacham-Diamand, J. Electrochimica Acta, 51, 916-920 (2005).
2. Z.Wang and R.Obata and H.Sakaue and T.Takahagi and S.Shingubara, Electrochimica Acta, 51(12), 2442-2446 (2006).
3. J. A. Kelber and M.Garza and J.Liu and N.P.Magtoto, J.Applied Surface Science, 222, 253-262 (2004).
4. M.Oita and M.Matsuoka and C.Iwakura, Electrochimica Acta, 42(9), 1435 (1997).
5. Y. N. Kwang, Ph. D. Thesis, pp.5-18, KAIST University, Daejeon (2000).