

ECR plasma로 전처리된 Cu seed층 위에 전해도금 된 Cu 막에 대한 Annealing의 효과

이한승 · 권덕렬 · 박현아 · 이종무[†]
인하대학교 공과대학 재료공학부

Effects of Post-deposition Annealing on the Copper Films Electrodeposited on the ECR Plasma Cleaned Copper Seed Layer

Hanseung Lee, Dukryel Kwon, Hyunah Park and Chongmu Lee[†]

Department of Materials Science and Engineering, Inha University, Incheon 402-75, Korea

(2002년 12월 31일 받음, 2003년 3월 13일 최종수정본 받음)

Abstract Thin copper films were grown by electrodeposition on copper seed layers which were grown by sputtering of an ultra-pure copper target on tantalum nitride-coated silicon wafers and subsequently, cleaned in ECR plasma. The copper films were then subjected to i) vacuum annealing, ii) rapid thermal annealing (RTA) and iii) rapid thermal nitriding (RTN) at various temperatures over different periods of time. XRD, SEM, AFM and resistivity measurements were done to ascertain the optimum heat treatment condition for obtaining film with minimum resistivity, predominantly (111)-oriented and smoother surface morphology. The as-deposited film has a resistivity of $\sim 6.3 \mu\Omega\text{-cm}$ and a relatively small intensity ratio of (111) and (200) peaks. With heat treatment, the resistivity decreases and the (111) peak becomes dominant, along with improved smoothness of the copper film. The optimum condition (with a resistivity of $1.98 \mu\Omega\text{-cm}$) is suggested as the rapid thermal nitriding at 400°C for 120 sec.

Key words copper electroplating, post deposition annealing, resistivity, XRD, AFM

1. 서 론

ULSI(ultralarge scale intergrated circuits)시대에 접어들면서 증가하는 전류밀도를 해결하기 위해 metal line의 electromigration 내성이 특별히 중요시되어지고 있다. Cu는 Al과 그 합금에 비해 낮은 비저항($\sim 1.7 \mu\Omega\text{cm}$)과 electromigration에 대한 우수한 내성으로 인해 차세대 반도체 집적회로의 상부배선 재료로서 Al을 대체할 가장 유력한 재료로 거론되고 있다.¹⁻⁴⁾

Cu 배선을 증착하는 공정으로는 크게 CVD(chemical vapor deposition), PVD(physical vapor deposition)와 같은 건식방법과 전해(electroplating) 및 무전해도금(electroless plating)과 같은 습식방법이 있다.⁴⁾ 이 중 electroplating기술은 타 증착방법에 비해 throughput이 높고, gap filling 특성 또한 매우 우수하며 via와 배선을 동시에 형성하는 이중상감공정(dual damascene process)으로 제조단가도 매우 저렴하다.^{5,6)} electroplating 기술이란 증착하고자 하는 금속이온이 존재하는 수용액 중에 wafer를 담그어 전기화학적으로 Cu를 증착시키는 방법(electrochemically deposited)을 말한다.

여기서 Cu 핵생성(nucleation)은 전도막(Cu seed layer)

의 표면상태에 크게 의존⁷⁾하므로 전도막은 순도가 높고 균일하며, 낮은 전기저항, 부드러운 morphology, barrier layer와의 좋은 접착성 등을 지닐 필요가 있다. Cu 막의 전해증착 전에 전도막(seed layer)에 대한 전처리의 효과는 이미 입증된 바 있다.^{4,8)} 본 연구에서는 ECR plasma로 전처리된 전도막(seed layer)위에 Cu 막을 전해증착한 후, 여러 가지 다른 조건에서 열처리(annealing)를 실시함으로써 나타나는 Cu 막의 특성변화에 중점을 두어 고찰하고자 한다.

D. P. Tracy 등⁹⁾이 보고한 바에 의하면 Cu 박막은 (111), (200)이나 그 외 random한 집합조직(texture)으로 성장하는 것으로 나타났으나, (111) 배향이 보다 나은 electromigration 내성을 가지는 것으로 보고되었다.^{3,10)} 따라서 본 실험에서는 증착된 Cu막에 열처리를 실시함으로써 Cu 막의 집합조직을 얻고자 하는 (111)으로 재배향(reorientation)시키는 데 주안점을 두었다. 또한, 전해증착된 Cu 막이 최소의 비저항, 주된 (111) 배향 및 보다 나은 표면형상(surface morphology)를 갖는 최적의 공정조건을 조사하였다.

2. 실험 방법

기판은 P형 (100) Si 웨이퍼 기판을 이용하였다. 이를

[†]E-Mail : cmlee@inha.ac.kr

Table 1. Experimental condition.

Parameter	Condition
Substrate	P-type Si(100)
electroplating solution	CuSO ₄ ·5H ₂ O 90 g/l H ₂ SO ₄ 180 g/l
electroplating current density	60 mA
vacuum annealing	5 min, 200°C~500°C
RTA	15 sec, 200°C~500°C
RTN	15 sec, 200°C~500°C

열산화 시키기에 앞서 자연산화막과 Si 웨이퍼 표면의 불순물을 제거하기 위하여 물계 희석된 HF용액(HF : Deionized water = 1 : 20)에서 에칭시키고 DI water (Deionized water)로 세정을 한 후, N₂가스로 건조시켰다. 이어 열산화에 의해 산화막을 성장시켰다.

99.999%의 순도를 가지는 직경 3", 두께 1/4"의 tantalum과 copper target을 가지고 magnetron sputtering 장비를 이용하여 N₂와 Ar분위기하에서 확산방지막으로서의 TaN을 250 Å로 증착하였다. 진공을 깨지 않은 채 Ar sputtering법에 의해 copper seed layer를 500 Å로 증착시켰다.

Cu 막을 전해도금 시키기 전, Cu seed/TaN/SiO₂/Si에 형성되어있을지 모른 자연산화막을 제거하기 위하여 ECR (Electron Cyclotron Resonance) plasma로 공정압력 10⁻⁵ torr에서 전처리하였다. 전해도금시 도금액의 조성은 CuSO₄·5H₂O 90 g/l, H₂SO₄ 180 g/l이었으며, via나 trench filling 특성을 높이기 위하여 forward pulsed current를 anode에서 cathode로 60 mA로 유지시켜 주는 조건 하에 Cu 막을 ~1000 Å 증착시켰다.

Cu 막을 증착한 후, 진공 열처리(vacuum annealing), RTA(rapid thermal annealing), RTN(rapid thermal nitriding)방법으로 각 시편을 annealing처리하였다. 진공 열처리시 시간은 5분을 두었고, RTA와 RTN시에 시간은 15초로 하였으며 온도는 박막의 전기적 특성 향상을 위해 200°C~500°C로 변화시켰다.

이와 같이 ECR plasma 세정처리하여 Cu막을 전해도금시킨 후 열처리를 가해준 시편들에 대한 특성을 조사하였다. AFM(atomic force microscopy, TopoMetrix Accurex)와 SEM(scanning electron microscopy, Hitachi S-4300)을 사용해 전착된 Cu 막의 표면형상을 분석하였다. 전착된 Cu막의 결정 배향성은 XRD(X-ray diffraction, philips X'pert MPD)분석을 통해 관찰하였으며, 막의 비저항(resistivity)은 four point probe로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 온도를 200°C~500°C에서 변화시키면서 진공 열처리(vacuum annealing)를 가해준 후의 Cu 막의 변화를 본 SEM사진이다. 진공도는 10⁻⁶Torr 이하로 유지시켰다. 그림을 보면 열처리 후에 Cu 막은 grain boundary가 random한 곡선모양을 띤 작은 타원형의 grain들로 이루어져 있다. 열처리 온도가 증가할수록 grain의 크기도 커지고 있다. 성장하는 grain 사이에서 twin의 형성-큰 크기의 grain과 작은 크기의 grain이 공존하는 것을 발견할 수 있다. 이것은 2차적이고 비정상적인 grain성장(secondary grain growth)를 의미한다. 또한, Beyer 등¹¹⁾은 열처리를 가해주었지만 성장을 하지 않은 grain들과 열처리를 하지 않은 경우의 grain들은 서로 다르다는 것을

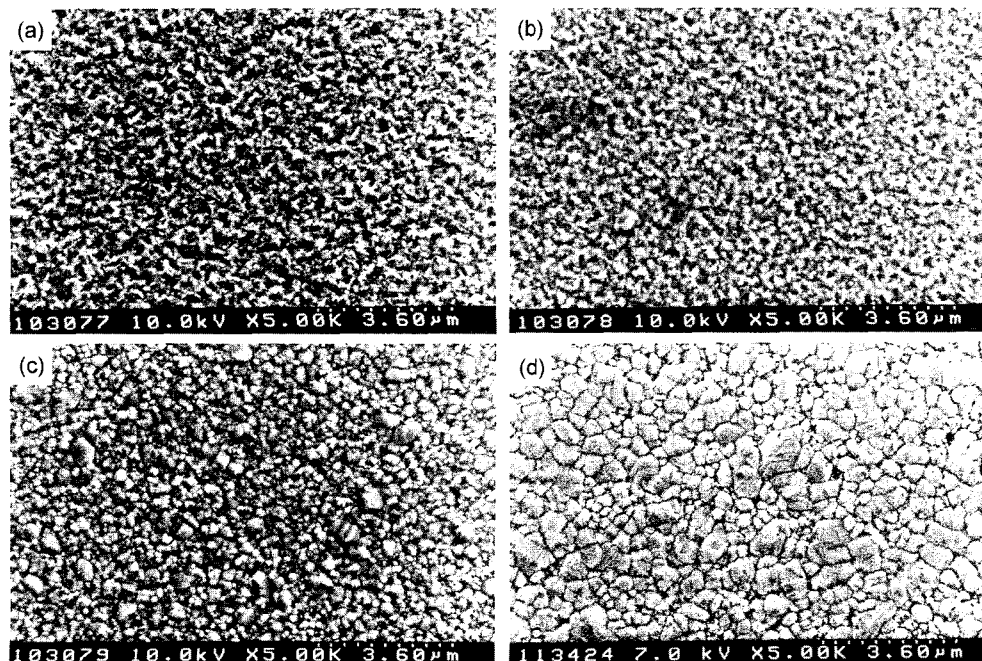


Fig. 1. Scanning electron micrographs of the copper films after vacuum furnace annealing for 5 minutes at (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C and (d) 500°C, respectively.

밝힌 바 있다. twin의 경계선은 grain의 방위(orientation)에 의존하기 때문에 Cu (111)과 Cu (200) grain이 함께 공존하는 하나이상의 결정상(crystal phase)이 박막에 존재함을 알 수 있다. 열처리를 가해줌에 따라 보다 높은 온도에서 박막은 strain energy의 구동력(driving force)을 제한해주는 보다 낮은 yield stress를 가지려 하기 때문에 (200) 방위로의 성장은 억제되어 가고, (111)방위로의 성장은 늘어난다.¹²⁾ 그 상대적 비율은 후에 XRD분석에

서 다루려한다.

Fig. 2와 Fig. 3은 온도를 200°C~500°C에서 증가시키면서 각각 RTA(rapid thermal annealing)와 RTN(rapid thermal nitriding) 처리를 해줬을 때의 SEM 사진이다. 이 때 모두 10⁻⁶Torr 이하의 진공도를 유지하였다. RTN 처리의 경우와 비교하여 RTA처리시 더 grain의 성장이 뚜렷하다. RTN처리의 경우 400°C까지는 거의 grain 크기의 변화가 없지만 그 이후 결정이 미소하게 재배열되

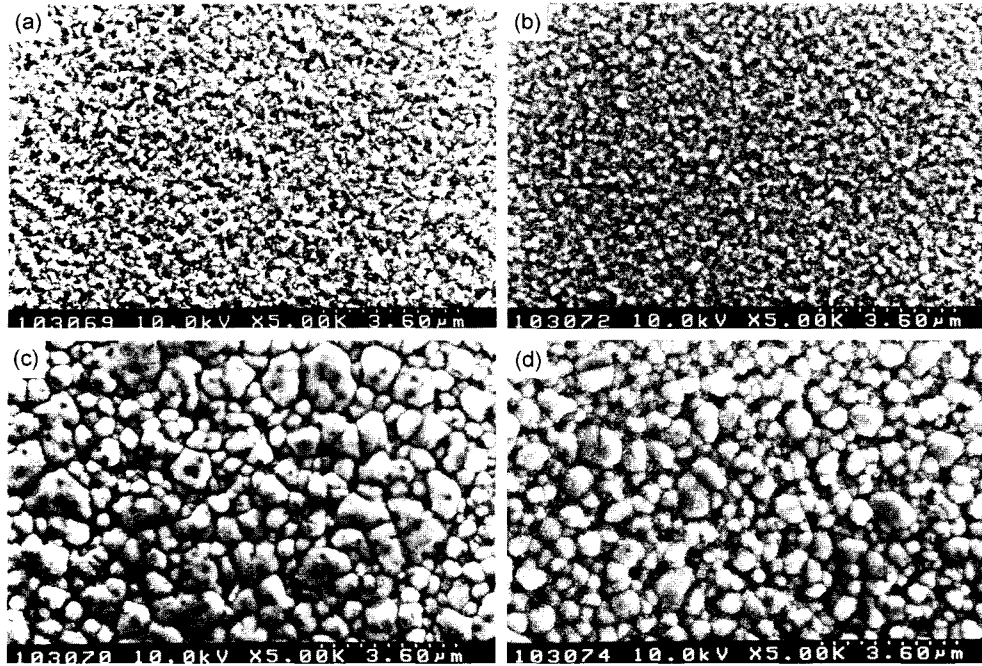


Fig. 2. Scanning electron micrographs of the copper films after rapid thermal annealing (RTA) for 15 sec at (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C and (d) 500°C, respectively.

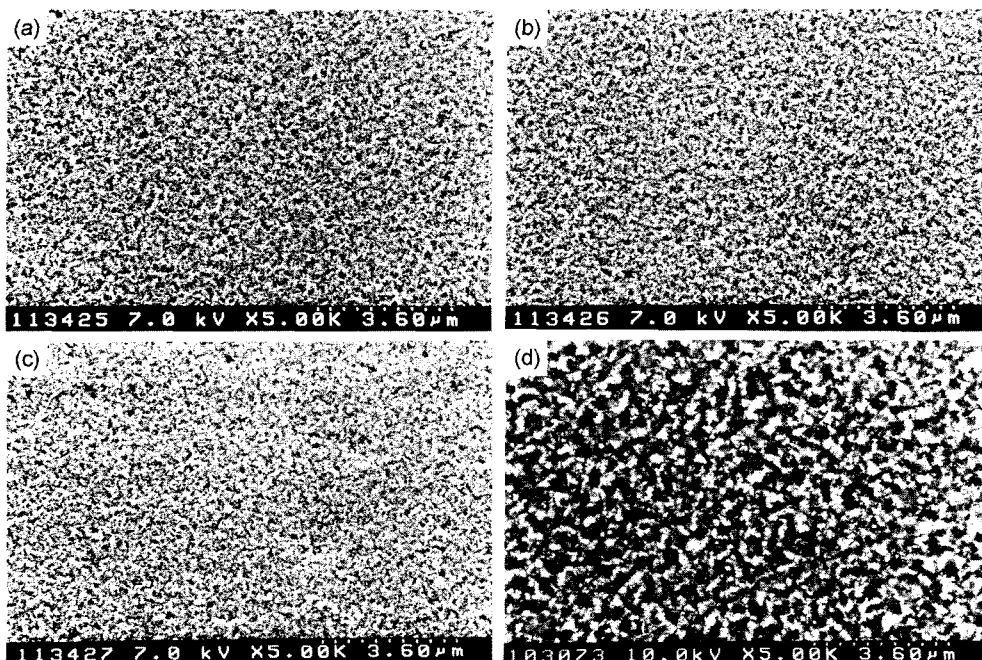


Fig. 3. Scanning electron micrographs of the copper films after rapid thermal nitriding for 15 sec at (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C and (d) 500°C, respectively.

었다.

Grain의 재배향(reorientation)와 재배열(restructuring)은 박막의 표면 거칠기(surface roughness)에 직접적인 영향을 끼친다. 공정 온도에 따라 AFM으로 측정된 표면 거칠기는 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 5, 6과 Fig. 7은 자기 다른 열처리 조건과 온도에서의 X선 회절 결과이다. 이 그림에서 보면 전해도금 된 Cu 막이 (111)면과 (200)면의 집합조직(texture)로 구성되어있음을 알 수 있다. 열처리 온도가 증가할수록 (200)면의 peak에 비해 (111)면의 peak의 상대적 강도가

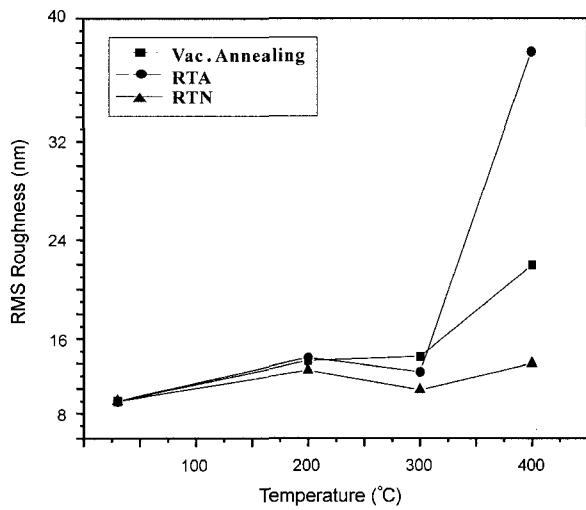


Fig. 4. Surface roughness vs. temperature plots for different types of heat treatment : vacuum annealing, rapid thermal annealing (RTA), and rapid thermal nitriding (RTN).

증가하고 있다. 이것은 열처리에 의해 결정화(crystallization)되는 동안 grain들이 (111)면으로 배향되어지는 것을 의미한다. 이로부터, 재결정(recrystallization)의 메커니즘이 열처리 온도에 따라 달라지긴 하겠지만 어떤 경우에 대해서도 열처리시 grain들이 (111) 배향성을 지니는 것으로 생각된다. 이것은 원자 충전밀도가 높은 면일수

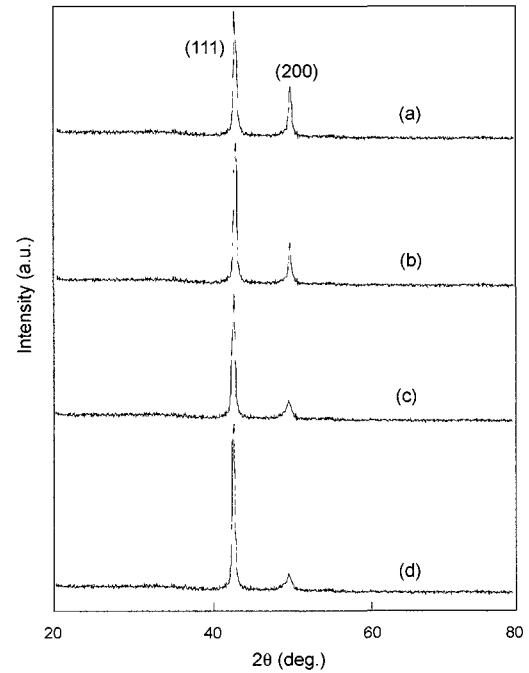


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the copper films after rapid thermal annealing (RTA) for 15 sec at (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C and (d) 500°C, respectively.

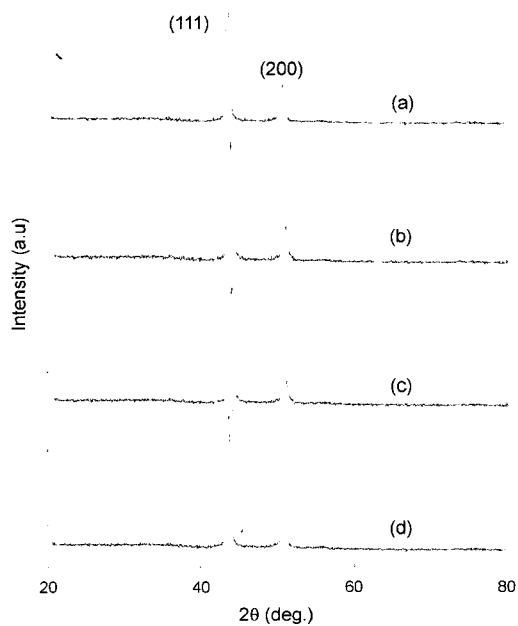


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the copper films after vacuum furnace annealing for 5 minutes at (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C and (d) 500°C, respectively.

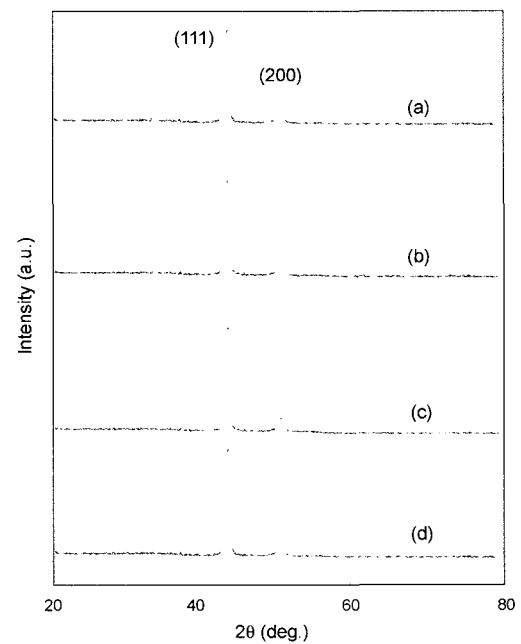


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the copper films after rapid thermal nitriding for 15 sec at (a) 200°C, (b) 300°C, (c) 400°C and (d) 500°C, respectively.

록 낮은 표면 에너지를 가지므로 열처리시 박막의 표면 에너지가 낮추어지려는 경향에 의해 표면 이동도가 커진 구리원자가 fcc구조의 최조밀도 (111)면으로 결정립 성장이 이루어짐을 뜻하는 것이다. 또한 electromigration은 입계확산을 통해 주로 발생되게 되는데, 그로인한 금속 배선 파단이 배선층이 (111)배향을 가질 때 입계확산계수를 낮추어 가장 효과적으로 저지할 수 있어 electromigration 내성이 커지게 됨을 유추할 수 있다.^{13,14)}

후 열처리(post annealing)의 온도에 따른 Cu 막의 전기 비저항(electrical resistivity)은 Fig. 8에 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 비저항이 감소되는 것을 확인할 수 있다. 앞서 설명한 SEM 사진과 연관지어 볼 때, 전기 비저항의 감소는 grain 성장과 연관되어 있음을 유추할 수 있다. Harper 등¹⁵⁾은 grain boundary에서의 전자 산란도(electron scattering)의 감소가 전해도금된 Cu 막의 2차 grain 성장(secondary grain growth)과 관련됨을 밝혀냈다. Figs. 1-3의 열처리된 시편에서 2차 grain

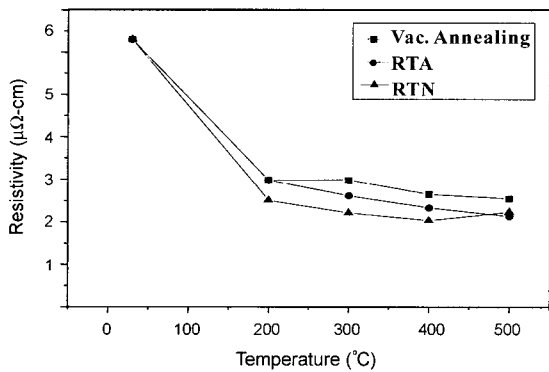


Fig. 8. Electrical resistivity vs. temperature plots for different types of heat treatment.

성장을 확인할 수 있다. 이것은 grain boundary에서의 전자 산란도(electron scattering)가 열처리의 온도에 따라 차츰 감소하는 것이 낮은 비저항과 보다 나은 electromigration내성을 갖게 하는 것이라 생각된다. 이러한 결과는 앞서 제기한 Harper 등¹⁵⁾의 model을 뒷받침해 주는 것이다.

본 실험에서 열처리를 하기 전 전해도금된 Cu 막의 비저항은 6.3 μΩ-cm이었다. 여러 온도에서 열처리를 실시한 후 비저항 측정 결과 가장 낮은 비저항은 400°C에서 RTN 처리를 한 경우로 비저항이 2.03 μΩ-cm이었다. 이는 후열처리에 의한 결정립들간의 응집이 활발히 진행됨과 동시에 결정립 성장이 이루어져 조밀한 박막이 발달되어지고, 또한 결정립계 감소, 결합 농도 저하, 미세구조 및 표면 morphology 개선에 의한 잔류비저항의 저하로 전기비저항 값이 개선된 것으로 생각되어 진다. 진공 열처리, RTA, RTN의 세 가지 후열처리 중 RTN 처리시에 최소의 비저항을 나타낸 것은 박막 내의 Cu oxide들 및 다른 불순물들이 존재하게 되면 Cu 입자들의 agglomeration을 야기하게 되어 박막의 전기적 특성을 저하시키게 되는데, 다른 열처리보다 RTN 처리시 그러한 불순물들의 농도를 더욱 더 효과적으로 감소시켰기 때문이라 사료된다.¹⁶⁾

이상의 실험 결과들을 정리해 볼 때, 최소의 비저항과 낮은 표면 거칠기(surface roughness) 및 주도적인 (111) 배향성을 모두 만족하는 열처리 조건은 400°C에서 RTN 처리를 하는 것이다.

한편, 400°C에서 RTN 처리시 최적의 열처리 시간을 구하기 위하여 60, 90, 120, 150 sec에서 각각 열처리하였다. 각각의 미세구조와 배향성 및 전기적 성질을 Fig. 9, 10, 11에 보였다. 본 실험 결과 120 sec일 때 최적의

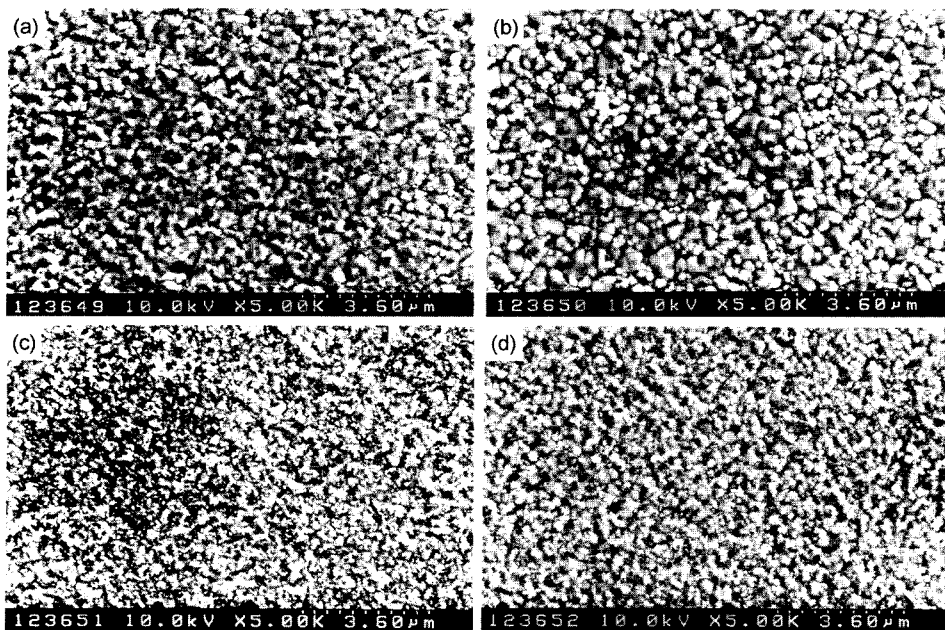


Fig. 9. Scanning electron micrographs of the copper films after rapid thermal nitriding at 400°C for (a) 60 sec, (b) 90 sec, (c) 120 sec and (d) 150 sec, respectively.

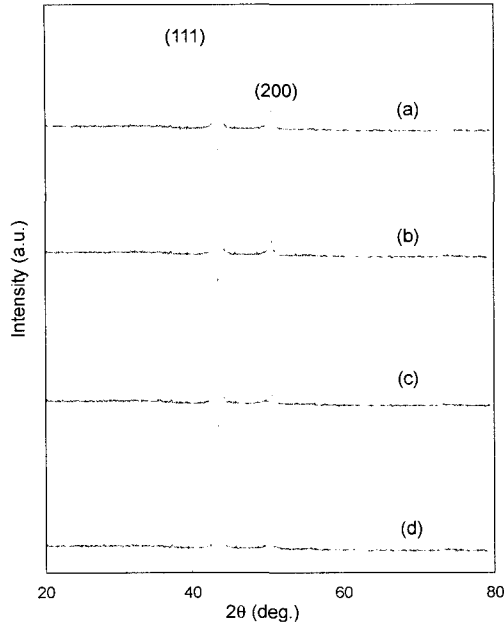


Fig. 10. X-ray diffraction pattern of the copper films after rapid thermal nitriding at 400°C for (a) 60 sec, (b) 90 sec, (c) 120 sec and (d) 150 sec, respectively.

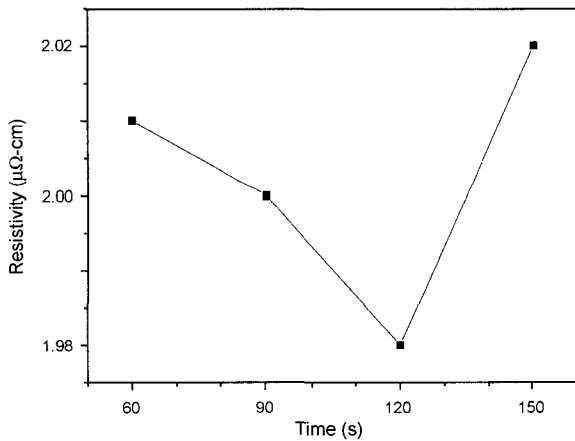


Fig. 11. Resistivity vs. processing time plot of the copper films after rapid thermal nitriding at 400°C.

열처리 시간을 얻었다. 그 때의 비저항과 표면 거칠기는 각각 1.98 $\mu\Omega\text{-cm}$ 및 17.77 nm로 나타났다. 측정 오차를 줄이기 위하여 시편의 비저항과 표면 거칠기를 각각 6 번씩 측정하고 그 중 최고값과 최저값을 뺀 나머지 4개의 평균값을 사용하였다. 반면, Fig. 11에서 150 sec 열처리시 비저항이 더 증가한 이유는 결정립 성장과 더불어 구리 원자 내부로의 확산과 구리 박막과 열처리 분위기 중의 잔류성분과의 표면반응에 의한 것으로 추정된다.

4. 결 론

본 연구에서는 ECR plasma 전처리한 Cu seed위에 Cu 막을 전해도금하여 후 열처리(post annealing)의 온도에 따른 Cu 막의 특성변화에 대해 살펴보았다. 열처리는 진공 열처리(vacuum annealing), RTA(rapid thermal annealing), RTN(rapid thermal nitride)방법으로 시행하였다. 일반적으로, 열처리 온도가 증가함에 따라 Cu 막의 비저항은 감소하는 것으로 나타났다. 또한, 열처리를 시행하기전 (111) 면과 (200) 면으로 배향되었던 시편들이 열처리 후 현저한 (111) 배향성을 나타냈다.

모든 결과를 조합해 볼 때 최소의 비저항과 부드러운 표면 및 (111) 배향성이 뛰어난 최적의 열처리 조건은 400°C에서 120 sec간 RTN(rapid thermal nitriding)처리를 하는 것이라 판단된다. 이 때의 비저항(resistivity)과 표면 거칠기(surface roughness)는 각각 1.98 $\mu\Omega\text{-cm}$ 및 17.77 nm였다.

참 고 문 헌

1. V. M. Donnelly and M. E. Gross, J. Vac. Sci & Technol., A **11**, 66 (1993).
2. J. B. Webb, D. Nosthcott and I. Emesh, Thin Solid Films., **270**, 483 (1995).
3. K. Abe, Y. Harada and H. Onoda, 36th IEEE Ann. Internat. Reliab. Phys. Sym, 342 (1998).
4. J. H. Oh, H. S. Lee, A. Paul and C. M. Lee, Jpn. J. Appl. Phys., **40**, 5294 (2001).
5. V. U. Dubin, C. J. Ting, R. cheeeing, VMIC conf. 69 (1997).
6. C. S. Hsiung, K. Hsish, W. Y. Hsech, and W. Lur, proc. Of Adv. Metal. Conf. (AMC) 1999, MRS, p.133.
7. Y. S. Kim, D. Jung and S. K. Kim, Thin Solid Films., **349**, 36 (1999).
8. J. H. Oh, S. W. Lee, J. B. Kim and C. M. Lee, J. Korean Phys. Soc., **39**, 50 (2001).
9. D. P. Tracy, D. B. Knorr, J. Electron Mat., **22**, 611 (1993).
10. C. Lingk and M. E. Gross, J. Appl. Phys., **84**, 554 (1998).
11. G. P. Beyer, P. Kitabjiaw, S. H. Brongersma, J. Proost, H. Bender, E. Richard, I. Vervoort, P. Hey, P. Zharg and K. Maex, Proc. Of ULSI XV conf. 2000, MRS, P. 167.
12. E. M. Zielinski, R. P. Vinci and J. C. Bravumn, J. Appl. Phys., **76**, 4516 (1999).
13. T. Fukada, M. Hasegawa, Y. Toyoda, K. Sato, M. Nunoshita and H. Kotani : Ext. Abs. 53rd Autumn meeting, Jpn. Soc. Appl. Phys., 18p-ZR-3 (1992).
14. J. Li, Y. Shacham-Diamond, J. W. Mayer and E. G. Colgan: Proc. VMIC Conference, 153 (1991).
15. J. M. E. Harper, C. Cabral, P. C. Andricasos, L. Gigrac, I. C. Noyan, K. P. Rodbell and C. K. Hu, J. Appl. Phys., **86**, 2516 (1999).
16. J. H. O, A. W. Lee, C. H. Lee, Korean Journal of Materials Research., **11**, 9 (2001).