

## 열처리에 따른 Cu 전해도금막의 미세구조 및 물리적성질 변화

권덕렬 · 박현아 · 김충모 · 이종무†

인하대학교 공과대학 재료공학부  
(2004년 1월 16일 접수)

### The Microstructure and physical properties of electroplated Cu films

Duk-ryel Kwon, Hyun-ah Park, Choong-mo Kim and Chong-mu. Lee†

Department of Materials Science and Engineering InhaUniversity, 253 Younghyeon-dong, Incheon 402-751, Korea  
(Received January 16, 2004)

#### 요 약

TaN막 위에 magnetron sputtering으로 증착시킨 Cu seed 막을 Cu 전해도금을 하기에 앞서 ECR plasma 장치로 전처리 세정하였다. 이때 Cu 막을 200~500°C로 변화시키면서 알곤 또는 질소 분위기에서 RTA(rapid thermal annealing) 방법으로 열처리하였다. Cu seed 막 위에 전해도금법으로 형성한 Cu 막을 열처리했을 때 미세구조와 물리적 특성변화를 XRD(x-ray diffraction), EBSD(electron back-scattered diffraction), AFM(atomic force microscopy) 분석을 이용하여 조사하였다. 400°C보다 높은 온도에서 재결정이 일어났으며, 열처리 온도를 증가함에 따라 Cu막의 비저항이 감소하고 (111) 우선배향성이 증가하는 경향을 나타냈다. 최소의 비저항과 부드러운 표면 및 (111) 배향성이 뛰어난 Cu막을 얻기 위한 최적의 열처리 조건은 400°C의 질소분위기에서 120초간 RTA처리를 하는 것으로 판단된다. 이 조건하에서 전해도금된 Cu막의 비저항(resistivity)과 표면 거칠기(surface roughness)는 각각  $1.98\mu\text{O-cm}$  및 17.77nm였다.

주제어 : 구리 전해도금, XRD, EBSD

#### Abstract

Cu seed layers deposited by magnetron sputtering onto tantalum nitride barrier films were treated with ECR plasma and then the copper films were electroplated and rapid thermal annealed in an argon or nitrogen atmosphere at various temperatures ranging from 200 to 500°C. Changes in the microstructure and physical properties of the copper films electroplated on the hydrogen ECR plasma cleaned copper seed layers were investigated using X-ray diffraction (XRD), electron back-scattered diffraction (EBSD), and atomic force microscopy (AFM) analyses. It was found that the copper film undergoes complete recrystallization during annealing at a temperature higher than 400°C. The resistivity of the Cu film tends to decrease and the degree of (111) preferred orientation tends to increase as the annealing temperature increases. The optimum annealing condition for obtaining the film with the lowest resistivity, the smoothest surface and the highest degree of the (111) preferred orientation is rapid thermal annealing in a nitrogen atmosphere at 400°C for 120 s. The resistivity and the surface roughness of the electroplated copper film annealed under this condition are  $1.98\mu\text{O-cm}$  and 17.77 nm, respectively.

Keywords : Copper electroplating; XRD; EBSD.

## 1. 서 론

ULSI(ultralarge scale intergrated circuits)시대에 접어들면서 집적회로의 전류밀도가 급속히 증가함에 따라 metal line의 electromigration 내성이 특별히 중요시되어지고 있다. Cu는 Al과 그 합금에 비해 낮은 비저항( $\sim 1.7 \mu\text{O-cm}$ )과 electromigration에 대한 우수한 내성으로 인해 차세대 반도체 집적회로의 상부배선 재료로서 Al를 대체하여 널리 사용되고 있다[1-4].

Cu 배선을 증착하는 공정으로는 크게 PVD(physical vapor deposition), CVD(chemical vapor deposition)와 같은 건식방법과 전기도금(electroplating) 및 무전해도금(electroless plating)과 같은 습식방법이 있다 [4,5]. 이 중 electroplating기술은 타 증착방법에 비해 throughput 이 높고, gap filling 특성 또한 매우 우수하며 제조단가도 매우 저렴하다[6-7]. electroplating 기술의 Cu 핵생성(nucleation)은 전도막(Cu seed layer)의 표면 상태에 매우 민감하다[8]. Cu 막의 전기도금 전에 전도막(seed layer)에 대한 전처리의 효과는 이미 보고된 바 있다[4,9]. 본 연구에서는 ECR Plasma로 전처리된 전도막(seed layer)위에 Cu막을 전기도금한 후, 여러 다른 조건에서 열처리(heat treatment)를 실시할 때 나타나는 Cu막의 특성변화에 중점을 두어 고찰하고자 한다.

앞선 보고에 의하면 Cu 박막은 (111), (200)이나 그 외 random한 집합조직(texture)[10]으로 성장하는 것으로 나타났으나, (111)배향이 보다 나은 electromigration 내성을 가지는 것으로 보고되었다[3,11]. 따라서 전해도금된 Cu 막에 열처리를 실시함으로써 Cu막의 우선결정학적 방위인 (111)으로 재배향시키는 것이 바람직하다. 본 논문은 ULSI 집적회로에서 요구되는 비저항이 낮고 (111) 우선배향성이 높으며 표면이 smooth한 Cu막을 얻을 수 있는 열처리 공정조건을 도출하는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험 방법

p-type Si(100) 기판에 reactive sputtering 장비를 이용하여 TaN 막과 Cu seed 막을 연속적으로 증착시키고, 이 때 Cu seed 막 위에 Cu 막을 전기 도금

기술에 의해  $\sim 1000 \text{ \AA}$ 로 증착시켰다. 전기도금에 앞서 TaN 막과 Cu seed 막을 증착한 Si기판을 ECR Plasma로 세정처리하였고 이때 기저 진공을  $10^{-5}$  torr로 유지하고 ECR(Electron Cyclotron Resonance) plasma 장치로 수소 플라즈마 처리하였다. 이와 같이 세정처리한 후 각 기판에 Cu 전기도금을 실시하는데, 이 도금장치는 주로 Cu plating 용액(유기화합물이 없는  $\text{CuSO}_4$ 황산염)과 용해할 수 있는 anode, 기판(cathode로써 작용하는) 그리고 전압공급장치로 구성되어있다. 이때 via나 trench filling 특성을 높이기 위하여 forward pulsed current를 사용하였다. Cu를 전기화학 전지의 음극 역할을 하는 Cu plating 용액의 금속 기판 표면에 전기 도금시켰으며 이때 Cu plating 전류밀도는  $60\text{mA/cm}^2$ 를 유지했다.

전기도금된 Cu 막을  $200^\circ\text{C}$ - $500^\circ\text{C}$ 로 변화시키면서 15초 동안 알곤 또는 질소 분위기에서 RTA(rapid thermal annealing) 처리하였고 다음으로 스퍼터링법으로 형성된 Cu seed 막 위에 전기도금된 Cu 막의 미세구조와 물리적 성질에 대한 열처리의 효과를 조사하였다. AFM(atomic force microscopy, topoMetrix Accurex)와 SEM(scanning electron microscopy, Hitachi S-4300)을 사용하여 전기도금된 Cu 막의 표면형상을 분석하였고 막의 저항성은 four-point probe로 측정하였으며 막의 결정 배향성은 XRD(x-ray diffraction, Philips X'pert MPD)분석을 통해 조사하였다.

박막의 집합조직은 EBSD(electron backscattered diffraction) patterns을 통해 분석되었다[13]. 본 실험에서, 미세조직은 TSL OIM software을 장착한 tungsten-filament JEOL JSM-6500F SEM으로 조사하였는데, 각 부분의 결정학적 배향을 조사하기 위해 backscattered electron Kikuchi pattern을 발생하는 전자빔을 분석하였고, 넓은 부분의 전자빔을 조사함으로써 방사된 지역의 결정학적 배향성을 알 수 있었다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1과 그림 2는  $500^\circ\text{C}$  이하에서 온도를 변화시키면서 15초동안 각각 RTA(rapid thermal annealing)과 RTN(rapid thermal nitridation)처리를 해주었을 때의 SEM(scanning electron microscopic)사진이다. 그림 1

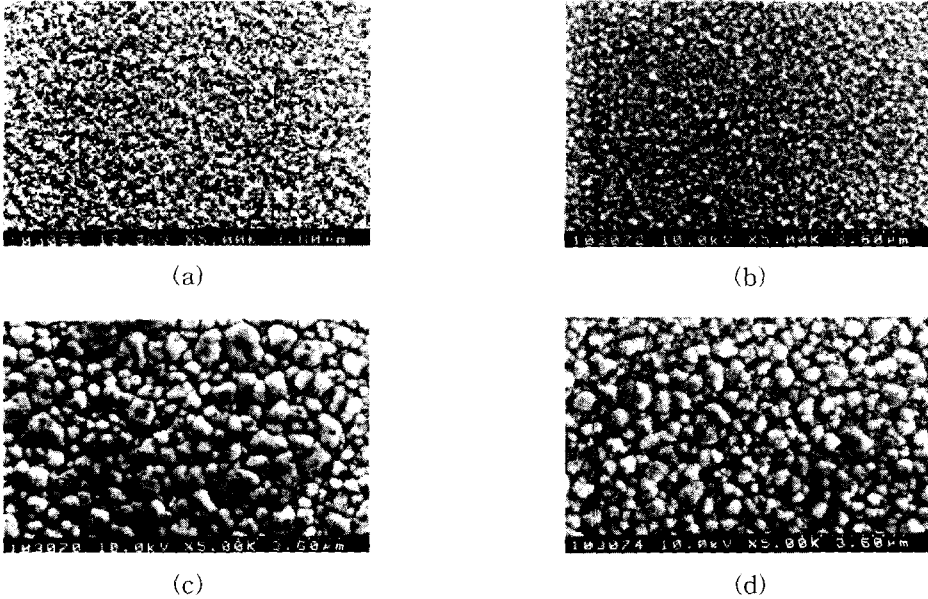


그림 1. Scanning electron micrographs of the copper films after rapid thermal annealing (RTA) for 15 sec at (a)200°C, (b)300°C, (c)400°C and 500°C, respectively.

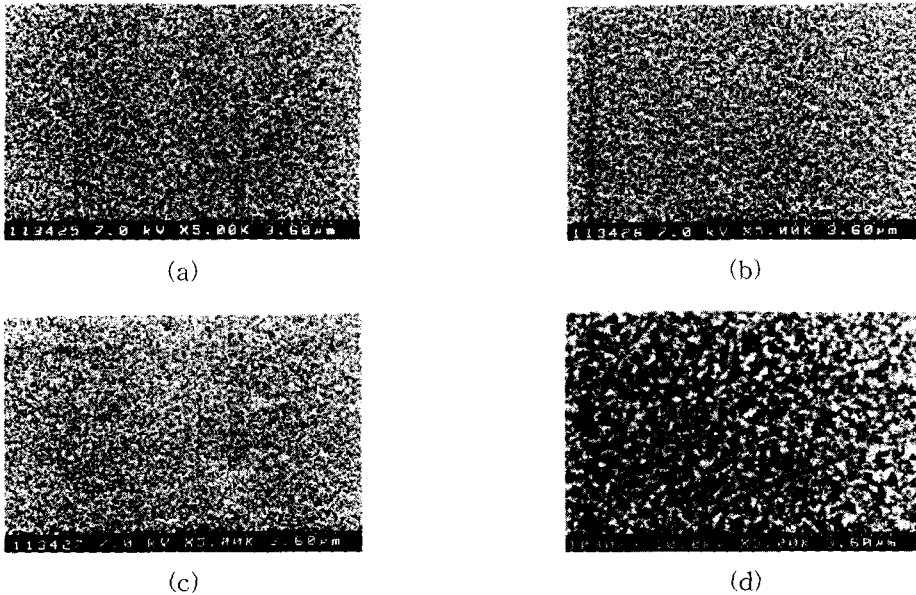


그림 2. Scanning electron micrographs of the copper films after rapid thermal nitriding (RTN) for 15 sec at (a)200°C, (b)300°C, (c)400°C and 500°C, respectively.

을 보면 열처리 온도를 증가시킴에 따라 Cu막의 grain size가 증가한다. 크고 작은 grain들이 공존하는 것으로부터 재결정이 일어남을 알 수 있다. 이것은 400°C 보다 높은 온도에서 열처리 하면 완벽한

재결정이 일어나는 것을 보여준다. RTN처리의 경우와 비교하여 RTA처리시 더 grain 성장이 뚜렷하다. RTN처리의 경우 400°C까지는 거의 grain 크기의 변화가 없지만 그 이후 결정이 미소하게 재배열되

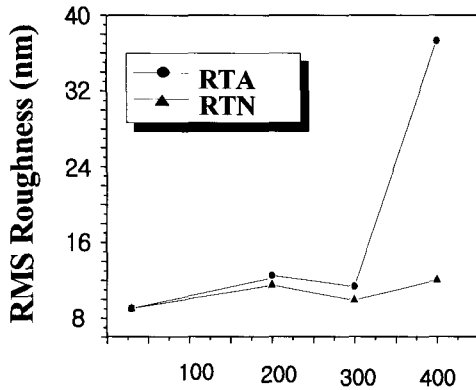


그림 3. Surface roughness vs. temperature plots for different types of heat treatment : rapid thermal annealing (RTA), and rapid thermal nitriding (RTN).

었다.

Grain의 재배향(reorientation)과 재배열(restructure)은 박막의 표면 거칠기 (surface roughness)에 직접적인 영향을 끼친다. 공정 온도에 따른 Cu막의 표면 거칠기는 그림 3에서 나타내었다.

위에서 언급한 거칠기는 형태의 회선과 국부적인 거칠기를 나타내는데, Cu막의 RMS 거칠기는 개

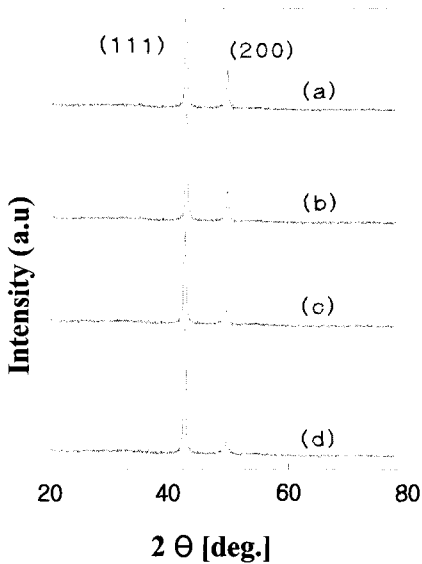


그림 4. X-ray diffraction patterns of copper films after rapid thermal annealing (RTA) for 15 sec at (a)200°C, (b)300°C, (c)400°C and 500°C, respectively

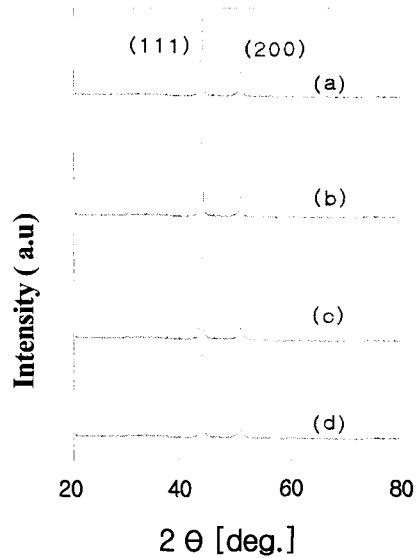


그림 5. X-ray diffraction patterns of copper films after rapid thermal annealing (RTA) for 15 sec at (a)200°C, (b)300°C, (c)400°C and 500°C, respectively

개의 islands의 국부적 거칠기가 아닌 초기 핵생성 후에 islands가 성장하고 서로 융합하는 과정을 거쳐 결정된다. 열처리 온도의 증가에 따른 RMS 거칠기의 증가는 SEM으로 관찰된 것과 같이 결정립 성장에 기인한다.

그림 4와 5는 RTA와 RTN 처리한 Cu막의 X-선 회절 결과이다. 이 그림에서 보면 전기도금된 Cu막은 (111)면과 (200)면의 집합조직(texture)로 구성되어 있음을 알 수 있다. 열처리온도가 증가할수록 (200)면의 peak에 비해 (111)면의 peak의 상대적 강도가 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)우선배향성을 지니는 것으로 생각된다.

그림 6은 공정온도에 따른 Cu막의 전기비저항(electrical resistivity)을 나타내었다. 열처리 온도가 증가함에 따라 비저항이 감소되는 것을 확인할 수 있다. 앞서 설명한 SEM 사진과 연관지어 볼 때, 전기비저항의 감소는 grain 성장과 연관되어 있음을 유추할 수 있다. Harper 등[13]은 grain boundary에서의

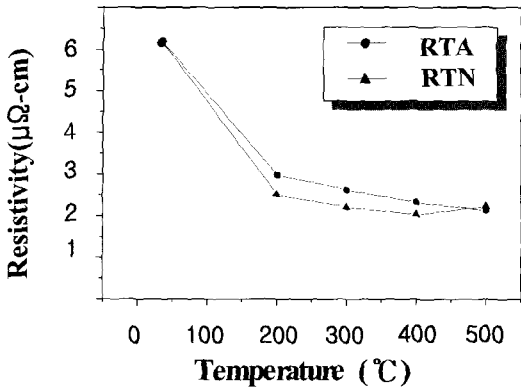


그림 6. Electrical resistivity vs. temperature plots for different types of heat treatment

전자 산란도(electron scattering)의 감소가 전기도금된 Cu막의 재결정(recrystallization)과 grain 성장과 관련된다고 보고한 바 있다. 그림 1과 2의 열처리된 시편의 SEM 사진으로부터 재결정(recrystallization)과 grain 성장을 확인할 수 있다. grain 성장에 의하여 전자 산란도(electron scattering)가 차츰 감소하는데, 이것이 열처리 온도가 증가함에 따라 비저항이 낮아지고 electron migration내성이 향상되는 원인으로 생각된다. 이러한 결과는 앞서 제기한 Haper 등[14]의 model을 뒷받침해 주는 것이다. 본 실험에서 열처리

하기 전 전기도금된 Cu막의 비저항은  $6.3\mu\Omega\text{-cm}$ 이었다. 여러 온도에서 열처리를 실시한 후 비저항을 측정된 결과 가장 낮은 비저항은  $400^\circ\text{C}$ 에서 RTN처리를 한 경우로 비저항값이  $2.03\mu\Omega\text{-cm}$ 이었다.

한편,  $400^\circ\text{C}$ 에서 RTN처리시 최적의 열처리 시간을 구하기 위하여 60, 90, 120, 150초에서 각각 열처리를 하였다. 각각의 미세구조와 XRD spectra 및 시편의 비저항을 그림 7, 8 및 9에 보였다. 본 실험 결과  $400^\circ\text{C}$ 에서 120초 동안 RTN 처리할 때 최적의 상태를 보이고, 가장 낮은 비저항( $1.98\mu\Omega\text{-cm}$ )과 가장 낮은 RMS표면 거칠기를 얻을 수 있다. 위의 실험 결과로부터  $400^\circ\text{C}$ 에서 120초동안 RTN처리시 최소의 비저항과 표면거칠기 그리고 (111) 배향성이 뛰어난 최적의 열처리 조건을 알 수 있다.

전기도금된 Cu막의 미세구조를 위한 RTN처리 효과를 조사하기 위하여 EBSD 분석을 수행했다. OIM으로  $8\mu\text{m} \times 8\mu\text{m}$  부분을 분석하고, 이를 SEM image와 비교함으로써 표면 형상(surface morphology)의 연관성을 알 수 있었다. 그림 10의 EBSD map을 통해 결정학적 배향의 분포를 알 수 있었다. 다른 gray scale은 Cu 면의 배향성의 정도를 가리키는데, 전기도금된 Cu의 강한 {111}집합조직(texture)은 표면이나 계면의 에너지를 최소화하기 위한 결정립 성장

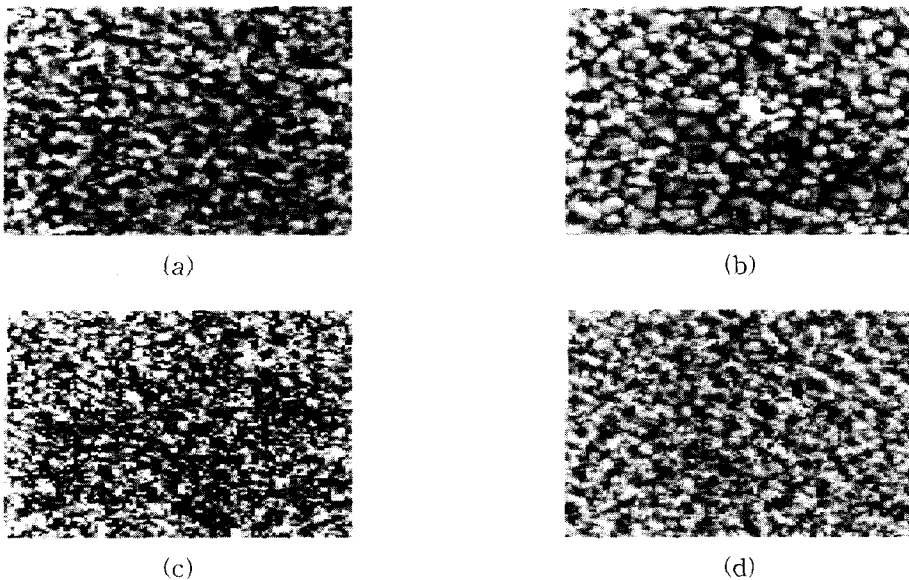


그림 7. Scanning electron micrographs of the copper films after rapid thermal nitriding at  $400^\circ\text{C}$  for (a) 60 sec, (b) 90 sec, (c)120 sec, and (d) 150 sec, respectively

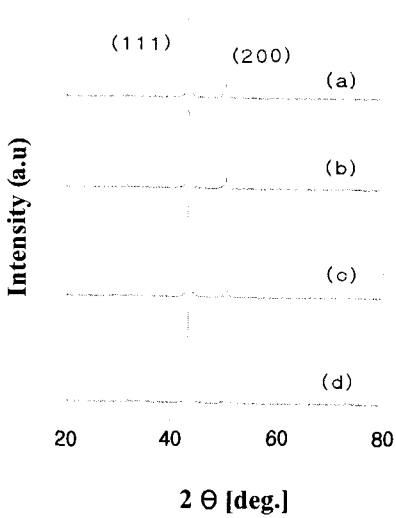


그림 8. X-ray diffraction patterns of copper films after rapid thermal nitridation at 400°C for (a) 60 sec, (b) 90 sec, (c) 120 sec, and (d) 150 sec, respectively

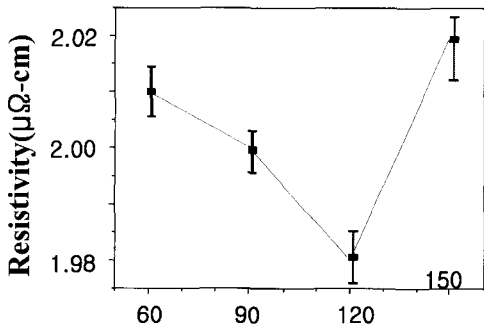


그림 9. The resistivity vs. processing time plot of the copper films after rapid thermal nitridation at 400°C



그림 10. OIM mapping of the copper surface for RTN-treated (at 400°C) film.

의 결과이다. 한편, {200} 방향으로 성장한 결정립은 열처리하는 동안 발생한 응력에 의한 재결정의 결과이다.[14]

#### 4. 결 론

본 연구에서는 ECR plasma 전처리한 Cu seed 위에 전기도금법으로 형성한 Cu막의 온도에 따른 Cu막의 재결정 거동에 대해 살펴보았다. 열처리는 RTA(rapid thermal annealing)방법으로 시행하였다. 일반적으로, 열처리 온도가 증가함에 따라 Cu막의 비저항은 감소하는 것으로 나타났고 (111)배향성이 뛰어난 것을 알 수 있었다.

모든 결과를 조합해 볼 때 최소의 비저항과 부드러운 표면 및(111) 배향성이 뛰어난 최적의 열처리 조건은 400°C의 질소분위기에서 120초간 RTA(rapid thermal annealing)처리를 하는 것이라 판단된다. 이 조건에서의 전기도금된 Cu막의 비저항(resistivity)과 표면 거칠기(surface roughness)는 각각 1.98μO-cm 및 17.77nm였다.

#### 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] K. Hong, *J. Kor. Phys. Soc.* **43**, 286 (2003) .
- [6] V. U. Dubin, C. J. Ting, and R. cheeing, *VMIC Conf.* 69 (1997).
- [7] C. S. Hsiung, K. Hsish, W. Y. Hseeh, and W. Lur, *Proc. of Adv. Metal. Conf. (AMC) 1999*, MRS, p.133.
- [8] Y. S. Kim, D. Jung, and S. K. Kim, *Thin Solid Films* **349**, 36(1999).
- [9] J. H. Oh, S. W. Lee, J. B. Kim, and C. M. Lee, *J. Korean Phys. Soc.* **39**, 50 (2001).

- [10] D. P. Tracy and D. B. Knorr, *J. Electron Mat.* **22**, 611 (1993).
- [11] C. Lingk and M. E. Gross, *J. Appl. Phys.* **84**, 554 (1998).
- [12] K. Choi and Chongmu Lee, *J. Kor. Phys. Soc.* **42**, 701 (2003).
- [13] A. J. Schwartz, M. Kumar, and B. Adams, *Electron Backscatter Diffraction in Material Science*, (Kluwer, New York, 2000.)
- [14] S. Brongersma, E. Kerr, I. Vervoort, A. Saerens, and K. Maex, *J. Mater. Res.* **17**, 582 (2002).