전해액 조성에 따른 구리박막의 전기적 특성 변화에 대한 연구

송유진*** · 서정혜** · 이연승**† · 나사균***

*한국표준과학연구원, **한밭대학교 정보통신공학과, ***한밭대학교 재료공학과

Electrical Properties of Electroplated Cu Thin Film by Electrolyte Composite

Yoojin Song***, Jung-Hye Seo**, Youn-Seoung Lee**†, Sa-Kyun Rha***

*Division of Industrial Metrology, Korea Research Institute of Standards and Science

**Department of Information Communication Engineering, Hanbat National University

***Department of Materials Engineering, Hanbat National University

(2009년 4월 1일 접수 : 2009년 5월 9일 최종수정 : 2009년 5월 12일 채택)

Abstract The electrolyte effects of the electroplating solution in Cu films grown by ElectroPlating Deposition(EPD) were investigated. The electroplated Cu films were deposited on the Cu(20 nm)/Ti (20 nm)/p-type Si(100) substrate. Potentiostatic electrodeposition was carried out using three terminal methods: 1) an Ag/AgCl reference electrode, 2) a platinum plate as a counter electrode, and 3) a seed layer as a working electrode. In this study, we changed the concentration of a plating electrolyte that was composed of CuSO₄, H₂SO₄ and HCl. The resistivity was measured with a four-point probe and the material properties were investigated by using XRD(X-ray Diffraction), an AFM(Atomic Force Microscope), a FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope) and an XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy). From the results, we concluded that the increase of the concentration of electrolytes led to the increase of the film density and the decrease of the electrical resistivity of the electroplated Cu film.

Key words electrolyte, resistivity, electroplating, Cu.

1. 서 론

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, 전기적이동(electro-migration; EM)에 대한 내성이 알루미늄보다도 뛰어난 것으로 알려져 반도체 배선 재료로 많이 연구되고 있다.

구리박막은 스퍼터링(sputtering), MOCVD, 전기도금법(electroplating) 등으로 주로 제작되고 있다. 이 중 전기도금법은 낮은 전착온도를 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 이온, H₂SO₄, Cl 이온으로 구성된 용액을 사용하였다. Cu 이온은 도금 금속이온으로 농

도가 클수록 전류밀도와 전착률(deposition rate)을 증가시킨다. H₂SO₄는 도금액의 전도도를 좋게 하여 금속이온의 이동을 원활하게 하고, 도금조건에 맞는 일정 pH로 조절하는 역할을 한다. Cl 이온은 유기첨가제와 seed의 접촉을 좋게 하여 성장 기구(mechanism)와 전류밀도에 영향을 준다.^{4,5)} 유기첨가제는 그레인(grain) 성장 기구와 결정성, 그레인 크기 같은 미세구조 변화를 개선시킨다.⁶⁻¹¹⁾ 따라서 전해액의 조건에 따라 전류밀도와 도금 pH, 성장 기구가 변화되는데, 이는 구리박막의 물리적 특성을 변화시켜 비저항 같은 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 전기도금된 구리박막의 비저항에 대해 전해액이 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

구리도금을 위해 사용된 기판은 Cu(20 nm)/Ti(20 nm)/p-type Si(100) 웨이퍼이다. Ti 위에 증착된 20 nm의 구

†Corresponding author

E-Mail : yslee@hanbat.ac.kr (Y. S. Lee)

리 seed layer는 전자선 증착 (e-beam evaporation) 방식에 의해 형성되어졌다.

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 600 초 동안 상온에서 이루어졌다.

도금조건에 따른, 구리 박막의 특성을 조사하기 위해 표면저항(R_s), 결정성, 박막두께, 단면구조, 화학조성 등을 측정분석하였다. 구리 박막의 전착두께 및 전착물의 변화를 측정하기 위해 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope; FEI, Netherlands, Model Sirion)을 이용하였으며, AFM(Atomic Force Microscope; VEECO, USA)을 이용하여 표면 거칠기(rms roughness)를 조사하였다. 결정성의 변화를 측정하기 위해 XRD(X-ray Diffraction; Rigaku, Japan, Model M/Max-III A)를 이용하였고, 화학조성 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, 표면저항은 4탐침법(4-point probe)을 이용하여 측정되었다.

3. 결과 및 고찰

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

Fig. 1은 FE-SEM으로 측정된 박막의 단면을 비교한 것이다. 동일한 시간동안 전기도금 하였지만 전해액 조건에 따라 도금된 구리박막의 두께가 다른 것을 확인할 수 있다. Fig. 2에 FE-SEM 측정으로 구한 구리박막의 두께를 전착시간으로 나누어 구한 전착률을 나타내었다.

구리박막의 전착률은 시료 B가 시료 A에 비하여 크게 나타나고 있다. 전해액의 Cu 이온의 농도 측면에서 볼 때, 시료 B가 시료 A보다 크기 때문에 전기도금 시 전류밀도를 더 높여주게 되어 전착률을 증대시킨 것으로

판단된다.

이렇게 전착된 박막에 대해 전기도금에 의한 표면의 불순물 정도 및 도금된 구리박막의 상태를 확인하기 위하여 XPS를 이용하여 표면분석을 하였다. 전해액에 포함되어 있는 S와 Cl은 XPS 검출한계 내에서 검출이 되지 않아, 표면 불순물로 남아있지 않음을 확인하였다. Fig. 3은 구

Fig. 1. FE-SEM cross-sectional images of electroplated copper films by (a) sample A, (b) sample B.

Fig. 2. Deposition rate of the electroplated Cu films.

Table 1. Composition of the electrolyte.

Electrolyte	Sample	
	A	B
Cu (g/L)	35	45
H ₂ SO ₄ (g/L)	8	13
Cl (ppm)	40	60

Fig. 3. Normalized XPS Cu $2p_{3/2}$ spectra (a) before and (b) after etching for samples.

Fig. 4. X-ray induced Cu LMM spectra (a) before and (b) after etching for samples.

리박막의 상태변화를 조사하기 위해 측정된 Cu $2p_{3/2}$ 스펙트럼을 보여주고 있다. 시료가 공기에 노출된 후인 Fig. 3의 (a)를 보면, Cu seed로부터 얻은 Cu $2p_{3/2}$ 스펙트럼에 비하여 시료 A는 높은 에너지 쪽에 있는 CuO phase가 관찰되었다. 하지만 Ar^+ 이온으로 2분 에칭 한 후 Fig. 3의 (b)에서는 모든 CuO phase가 사라지고 metallic Cu (932.7 eV) 만 보이는데, 이는 구리박막의 표면에 형성된

CuO phase가 Ar^+ 이온 에칭에 의해 제거되었음을 의미한다. 하지만 Cu $2p_{3/2}$ 스펙트럼에서 Cu 산화물 중의 하나인 Cu_2O 까지 완전히제거되었다고 볼 수는 없다. 이는 Cu $2p_{3/2}$ 스펙트럼에서 Cu_2O 와 metallic Cu peak의 위치와 모양이 비슷하기 때문이다.

Cu_2O phase의 변화를 조사하기 위해 x-ray induced Cu LMM Auger 스펙트럼을 측정하였다.

Fig. 5. AFM images of electroplated copper films by (a) sample A, (b) sample B.

Fig. 4 Cu LMM Auger 스펙트럼의 에칭 전인 Fig. 4(a)를 보면 Cu_2O peak (~ 570 eV)이 강하게 나타났음을 알 수 있다. 하지만 에칭 후 Cu_2O peak은 줄어들고, metallic Cu peak (~ 568 eV)이 깨끗하게 보인다[Fig. 4의 (b)]. Fig. 4의 (b)에서 시료 B의 metallic Cu peak이 시료 A 보다 분명하게 보인다. 이들 XPS 결과로부터, Ar^+ 이온 에칭 후, 도금 구리박막의 표면에 있는 CuO phase는 제거 되었지만, Cu_2O phase는 시료 A 표면에 여전히 남아있음을 알 수 있다.

이들 Cu 산화물들은 공기 노출에 의해 도금 구리박막의 표면에 형성된다. 결과적으로 시료 B의 경우 공기 중의 산소가 시료 A에 비해 깊이 침투하지 못하였다는 것은 시료 B의 전착막이 시료 A보다 치밀하다는 것을 의미한다.

박막의 표면 거칠기를 알아보기 위해 AFM 측정을 하

Fig. 6. XRD patterns of the electroplated Cu films.

Table 2. Sheet resistance and resistivity of the electroplated Cu films.

	Sample	
	A	B
Sheet resistance ($\text{m}\Omega/\square$)	25.8	21.3
Resistivity ($\mu\Omega\text{cm}$)	2.51	2.26

였다. Fig. 5는 AFM 이미지로, 시료 A와 시료 B의 표면 거칠기는 각각 6.59 nm와 5.21 nm로 확인되었다. AFM 측정 결과, 시료 B의 표면 거칠기 값이 시료 A보다 작은 것을 알 수 있었는데, 표면 거칠기 값이 감소한 것은, 앞의 XPS 결과와 마찬가지로 전해액 증가에 의해 구리전류밀도가 증가하여 전착막이 보다 치밀하여졌기 때문이라 생각된다.

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. 박막의 비저항 값에 영향을 주는 요소 중 하나인 결정성을 XRD로 확인하였다. Fig. 6의 XRD 패턴을 보면, 두 시료 모두 43° 근처에서 Cu(111) 방향이 매우 우세하다. 하지만 Cu(200)와 Cu(220) 방향도 함께 공존하고 있다. Cu(220) peak의 세기와 Cu(111) peak의 세기를 비교해 본 결과 두 시료 모두 Cu(220) peak이 Cu(111) peak의 약 6/1000 정도였다. 결과적으로 전기도금에 의해 형성된 구리박막의 결정구조는 Cu(111) 방향이 매우 우세한 구조로서, 전해질의 농도변화에 따른 두 시료 간의 결정구조 상의 차이가 거의 없다는 것을 알 수 있었다.

전해액 농도 증가에 따른 구리 도금 박막의 표면저항과 비저항(ρ)은 Table 2와 같다. 도금된 구리박막의 비저항 ρ 는 FE-SEM으로 구한 두께 (t)와 4탐침법으로 구

한 표면저항을 이용하여 ($\rho = R_s \cdot t$) 구할 수 있다. 박막의 비저항은 박막 미세구조에 있어 치밀하고 고르며, 보이드(void)가 적을수록 작은 값을 가진다. 따라서 비저항은 미세구조 변화의 중요한 척도이며, 이 비저항 값의 변화는 전기적 이동현상에 큰 영향을 줄 수 있다. Table 2에서 보이는 바와 같이 비저항 값은 시료 B가 $2.26 \mu\Omega\text{cm}$ 로 시료 A보다 작아, 전해액 농도의 증가에 의해 비저항 값이 낮아졌음을 알 수 있다. 하지만 시료 B의 비저항 값은 이상적인 구리배선의 비저항 값 (약 $1.7 \mu\Omega\text{cm}$)보다 높다. 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.

이상의 결과들을 정리하면, 전해액 농도가 보다 큰 시료 B의 경우, 시료 A에 비하여 구리이온 농도의 증가로 인해 전착률이 증가하였고, 표면 거칠기는 감소하였으며, 공기노출에 의한 표면산화 정도가 보다 감소하였다. 이러한 결과로부터, 시료 B의 구리박막이 시료 A의 구리박막보다 치밀한 전착막으로 성장되었음을 추정할 수 있다. 이러한 전착막의 치밀함의 정도가 구리박막의 비저항 값에 영향을 준 것으로 판단된다. 이러한 판단은 보이드가 적을수록 작은 비저항을 갖는다는 것과도 일치한다.

4. 결 론

전해액의 농도를 변화시켜 전기도금법으로 구리박막을 제작한 후, 전기적 특성과 물리적 특성의 상관관계에 대해 조사하였다. 본 연구의 결과를 정리하면, 다음과 같다.

1. 매우 미소한 Cu(200), Cu(220) 결정방향이 공존하지만 시료 A, B 모두 Cu(111) 결정방향이 매우 우세한 결정구조를 이루고 있었다.

2. 전해액 농도가 높은 시료 B가 시료 A보다 전착

률이 높고, 표면 거칠기가 낮았으며, 박막이 치밀하고, 비저항 값이 낮았다.

보다 치밀하고, 표면 거칠기가 낮은 전착막(시료 B)이 보다 낮은 비저항 값을 가진다는 위의 결과로부터, 도금 구리박막의 표면 거칠기 및 치밀함이 전착막의 비저항 값과 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

감사의 글

본 논문은 지식경제부가 지원하는 국가 반도체 연구개발사업인 “시스템집적반도체기반기술개발사업(시스템 IC 2010)”을 통해 개발된 결과임을 밝힙니다.

참 고 문 헌

1. T. G. Koetter, H. Wendrock, H. Schuehrer, C. Wenzel and K. wetzig, Microelectron. Reliab., **40**, 1295 (2000).
2. K. K. Choi, S. W. Rhee, Thin Solid Films, **397**, 70 (2001).
3. S. D. Yosi, S. Lopatin, Electrochimica Acta, **44**, 3639 (1999).
4. K. Hong, J. K. Kim, S. K. Lee, S. Park, B. Gyun, Y. D. Ko, N. J. Jeon and J. S. Chung, Phys. stat. sol., **b241**, 1681 (2004).
5. J. G. Kim, J. Lee, J. Bae, W. Bang, K. Hong, C. H. Yoon, D. Son and K. Jeong, Journal of Magnetism, **11**(3), 119 (2006).
6. J. H. Lee, B. N. Park, S. J. Park and S. Y. Choi, J. Korean Phys. Soc. **33**, S112, 1998.
7. W. Bang, K. Hong, Electrochem. Solid-State Lett., **10**(8), J86 (2007).
8. M. K. Lee, H. D. Wang and J. J. Wang, 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 and J. K. Choi, J. Korean Phys. Soc., **38**, 232 (2001).
10. K. Hong, J. Lee, J. Lee, Y. D. Ko, J. S. Chung and J. G. Kim, J. Magn. Magn. Mater., **304**, 60 (2006).
11. J. H. Kim, Y. G. Seol and N.-E. Lee, J. Korean Phys. Soc. **51**, S187 (2007).