DC, pulse 조건에 따른 구리 도금층 미세 조직 관찰

윤지숙¹ · 박찬수² · 홍순현² · 이현주² · 이승준¹ · 김양도^{2†}

¹부산대학교 차세대전자기판회로학과, ²부산대학교 재료공학부

Microstructural Characteristics of Electro-Plated Cu Films by DC and Pulse Systems

Jisook Yoon¹, Chansu Park², Soonhyun Hong², Hyunju Lee², Seungjun Lee¹ and Yangdo Kim^{2†}

¹Education Program for Samsung Advanced Integrated Circuit, Pusan National University, Busan 680-749, Korea

²Department of Materials Science and Engineering, Pusan National University, Busan 680-749, Korea

(2013년 12월 16일 접수 : 2014년 2월 11일 최종수정 : 2014년 2월 12일 채택)

Abstract The aim of this work was to investigate the effects of electrodeposition conditions on the microstructural characteristics of copper thin films. The microstructure of electroplated Cu films was found to be highly dependent on electrodeposition conditions such as system current and current density, as well as the bath solution itself. The current density significantly changed the preferred orientation of electroplated Cu films in a DC system, while the solution itself had very significant effects on microstructural characteristics in a pulse-reverse pulse current system. In the DC system, polarization at high current above 30 mA, changed the preferred orientation of Cu films from (220) to (111). However, Cu films showed (220) preferred orientation for all ranges of current density in the pulse-reverse pulse current system. The grain size decreased with increasing current density in the DC system while it remained relatively constant in the pulse-reverse pulse current system. The sheet resistance increased with increasing current density in the DC system due to the decreased grain size.

Key words Cu films, electrodeposition, microstructural characteristics.

1. 서 론

최근 전기전자부품이 경박단소화 됨에 따라 배선소재로 사용되는 구리의 신뢰성에 관한 관심도 증가하고 있다. 집적회로의 배선폭이 줄어들고 배선길이는 증가하였으며 층상구조도 복잡해져 공정의 난이도가 증가하였다. 전기전자부품용 구리박막은 기계적, 전기적, 열적 신뢰성이 우수해야 하며 이러한 물성은 미세조직에 영향을 받는다. 결정립 크기에 따라 강도 및 연성이 변화하며,^{1,2)} 결정방위 및 결정립계의 특성은 전기전도도, 부식 및 electromigration 특성에 영향을 미친다.³⁻⁵⁾ 연성인쇄회로 기판의 유연성(flexibility)을 결정하는 구리박막의 내굴곡성(bending resistance)은 결정립 크기 및 결정립계의 특성에 의해 변화한다.^{6,7)} 따라서 결정방위 분석 및 결정

립 크기분석은 전기전자부품용 구리박막의 신뢰성을 평가하기 위한 필수적 요소이다. 구리 전기도금은 저렴한 공정비와 빠른 증착속도로 생산성이 높다는 장점을 갖고 있다. 하지만 초등각 전착을 위해 사용된 유기물 첨가제가 도금층 내에서 불순물로 작용함으로써 박막의 성질을 변화시키므로 유기물 첨가제의 사용을 억제하거나 양을 줄여야 한다. 이에 대한 방안으로 일정한 주파수와 파형을 갖는 pulse 전기도금이 연구되고 있다.⁸⁾ Pulse 전기도금은 기존의 DC전원을 사용했을 때 모서리부분에서 발생하는 current crowding effect를 방지할 수 있다. Pulse 전기도금은 막의 전착주기와 역으로 반전되어 막의 에칭이 발생하는 주기로 구성되고 적절한 파형을 채용함으로써 초등각 박막을 전착할 수 있다.⁹⁾

본 연구에서는 구리 박막의 전기도금을 진행하였으며,

[†]Corresponding author

E-Mail : yangdo@pusan.ac.kr (Y. Kim, Pusan Nat'l Univ)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

전기도금에서 전류원 및 전류밀도에 따라 형성되는 구리 박막의 미세결정의 구조 및 특성을 분석하였다. 또한 미세구조 변화가 구리 박막의 특성에 어떠한 영향을 미치는지에 대해 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 DC와 pulse 전류원 및 전류밀도에 따른 구리 박막의 미세조직을 분석하기 위한 실험을 진행하였다. 구리도금액의 조성은 0.5 M의 황산구리와 1 M 황산 용액을 이용하였다. 도금을 진행할 기판으로 무작위(random) 배향성을 가진 copper clad laminate(CCL)을 사용하였으며, 시편의 크기는 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 으로 제작하였다. 구리 전해도금 공정은 대기 조건에서 행해지므로 구리 seed layer가 대기에 노출되어 표면에 구리 산화 피막이 형성될 수 있다. 따라서 전해액 내에 기판을 삽입하기 전에 5 vol.% H_2SO_4 수용액에 1분 동안 산세처리를 하였다.

대기압 상온에서, 자석젓개를 이용하여 교반해 주었다. DC와 pulse 전류를 이용하여 각각 10 mA/cm^2 , 20 mA/cm^2 , 25 mA/cm^2 , 30 mA/cm^2 , 40 mA/cm^2 , 50 mA/cm^2 의 총 6가지 전류밀도를 적용하였으며, 도금 두께는 약 $25 \mu\text{m}$ 가 되도록 도금을 진행하였다.

구리 박막의 미세조직과 우선배향성을 관찰하기 위하여 field emission scanning electron microscope(FE-SEM)과 electron backscattered diffraction(EBSD)를 이용하였다. EBSD를 측정하기 위해 $0.05 \mu\text{m}$ colloidal silica 현탁액으로 기계적인 연마를 시행하였으며, 기계적인 연마로 발

생한 응력을 완화시켜주기 위하여 이온밀링을 진행하였다. 우선배향성을 분석하기 위해 추가적으로 X-ray diffractometer(XRD) θ -2 θ scan을 진행하였다. XRD는 측정된 값들을 ICDD card (04-0836)에서 기술된 intensity 분들과 비교하여 Harris texture coefficient식을 이용한 결과값을 도출하였고 이를 통해 전착된 구리 박막의 우선배향성을 판단하였다. 구리박막의 표면저항은 four point probe를 사용하여 상온에서 측정하였다.

3. 실험 결과

DC도금 및 pulse 도금에서 전류밀도에 따른 영향을 분석하였으며, Fig. 1은 전류원 및 전류밀도에 따라 전착된 구리 표면의 SEM 사진이다. DC로 전착하였을 때 전류밀도가 증가함에 따라 조직이 미세하고 표면의 거칠기가 줄어드는 경향을 보였다. 하지만 전류밀도가 30 mA/cm^2 이상부터 표면에 불규칙한 결정들이 성장함을 확인할 수 있다. 이는 전류밀도가 30 mA/cm^2 이상이 되면서 수소기체 발생에 따른 분극현상으로 전류가 밀집되는 부분이 우선적으로 성장하여 표면이 불균질하게 된 것으로 판단된다. Fig. 2는 pulse 전류일 때 SEM 사진으로 pulse 전류에서는 전류밀도가 증가하는 것과 상관없이 일정한 표면 거칠기를 가지고 있음을 확인할 수 있다. Pulse 도금의 경우 전위가 고정되어 있지 않기 때문에 전착 층 근처의 전압구배가 동적이다.¹⁰⁾ 따라서 높은 전류 밀도에서도 DC 도금에서 자주 발생하는 분극현상이 억제되어 균일한 도금 층이 형성되었음을 확인할 수 있다. Fig. 3(a)는 DC 전류원일 때의 단면을 분

Fig. 1. SEM images of Cu films electrodeposited using DC source at various current density; (a) 10 mA/cm^2 (b) 20 mA/cm^2 (c) 25 mA/cm^2 (d) 30 mA/cm^2 (e) 40 mA/cm^2 and (f) 50 mA/cm^2 .

Fig. 2. SEM images of Cu films electrodeposited using pulse source at various current density; (a) 10 mA/cm² (b) 20 mA/cm² (c) 25 mA/cm² (d) 30 mA/cm² (e) 40 mA/cm² and (f) 50 mA/cm².

Fig. 3. Cross section images of Cu films electroplated at 10 mA using (a) DC and (b) pulse source.

석한 사진으로 전체적으로 크고 작은 기공들이 형성되어 있다. DC 도금의 경우 낮은 전류 밀도에서도 높은 수소 흡장력을 가지고 있어 단면에 많은 기공이 형성됨을 확인할 수 있다. 반면 Fig. 3(b)의 pulse 도금에서 단면은 기공이 생성되지 않았으며 조밀한 도금층이 형성된 것을 관찰하였다. Pulse 도금의 경우 금속 표면에 흡착되어 있던 수소 기체가 역전류가 흐르는 동안 전해질 쪽으로 확산되고 실제 도금층으로 장입되는 수소량이 감소하게 되어 조밀한 도금층이 형성되었다고 판단된다.¹⁰⁾

Fig. 4는 DC 전류에서 전류밀도에 따른 inverse pole figure(IPF) map을 나타낸 것이다. EBSD를 이용한 IPF map은 색깔로 각각 결정립의 배향성을 나타내고 있으며, (111) 배향성은 파란색, (200)은 빨간색, (220)은 녹색

색으로 나타내고 있다. Fig. 4에서 전류밀도 10~30 mA/cm²경우 (220)우선 배향성을 가지고 있으며, 결정립 크기 또한 대체로 3 µm 이상으로 성장한 것을 볼 수 있다. 즉 seed layer와는 다르게 우선 배향성을 가지고 있음을 확인할 수 있다. 하지만 40~50 mA/cm² IPF map에서 보는 바와 같이 무작위 배향성을 형성하였으며 결정립 크기가 약 1 µm 이하로 나타났다. 즉 낮은 전류밀도에서는 분극이 줄어들고, 음극 주위에 충분한 금속 이온이 존재함으로 표면에너지가 상대적으로 큰 면이 도금층의 우선방위를 형성하게 된다. 반대로 전류밀도가 증가하면 분극이 커지고 음극 주위에 금속 이온의 양이 불충분하게 되어 표면에너지가 작은 면이 성장함을 확인할 수 있었다. 따라서 낮은 전류밀도에서 (220)결정면이 다른 결정면을 희생시키고 결정성장을 이루는 것과는 달리 높은 전류밀도에서는 (220)결정면의 확산이 억제되어 상대적으로 표면에너지가 작은 (111)과 (200)결정면의 분율이 증가하게 된다. 이러한 결과를 통해 DC 조건에서 전착할 경우 도금층의 우선방위는 seed layer 보다 전류밀도에 의하여 결정됨을 확인할 수 있었다. Fig. 5는 pulse에서 전류밀도에 따른 IPF map을 나타낸 것이다. Pulse의 경우 전류밀도와 (220)결정면이 우선 배향되었으며, 결정립 크기 또한 모든 전류밀도에서 대체로 3 µm 이상을 이루고 있다.

Fig. 6은 전류원과 전류밀도에 따른 결정립 크기를 측정한 그래프이다. DC의 경우 전류밀도가 10 mA/cm²에서 50 mA/cm²로 증가함에 따라 평균 결정립의 크기는 점점 감소하였다. 이는 전류밀도가 증가함에 따라 결정 성장보다는 핵 성장이 빨리 일어나기 때문에 미세한 도

Fig. 4. Inverse pole figure map of Cu films electroplated using DC source at various current density; (a) 10 mA/cm² (b) 20 mA/cm² (c) 25 mA/cm² (d) 30 mA/cm² (e) 40 mA/cm² and (f) 50 mA/cm².

Fig. 5. Inverse pole figure map of Cu films electroplated using pulse source at various current density; (a) 10 mA/cm² (b) 20 mA/cm² (c) 25 mA/cm² (d) 30 mA/cm² (e) 40 mA/cm² and (f) 50 mA/cm².

금 층이 얇아지며, 30 mA/cm² 이상에서 핵 성장의 속도가 비약적으로 빨라지는 것으로 판단된다. 반면 pulse의 경우 전류밀도가 증가하더라도 그 변화의 폭은 미미하며 약 2.5~3 μm의 평균 결정립 크기를 유지함을 확인하였다. DC 도금과 pulse 도금에서 전류밀도에 따른 결정립 크기를 비교시 낮은 전류밀도 구간에서는 DC 도

금에서 결정립이 더 크게 성장하지만 전류밀도가 증가함에 따라 DC 도금의 핵 생성 속도가 빠르게 일어나게 되고 상대적으로 pulse 도금의 결정립이 더 크게 성장함을 확인할 수 있다.

Fig. 7(a)는 DC 전류에서 전류밀도에 따른 XRD 결과를 나타낸 것이다. 30 mA/cm²의 전류밀도까지는 (220)피

Fig. 6. Average grain size of Cu films as a function of current density.

크가 지배적이다. 40 mA/cm²부터 (111), (200)피크의 강도가 증가하기 시작하며, 50 mA/cm²에서는 (111)피크의 강도가 가장 높게 나타남을 확인할 수 있다. Fig. 7(b)는 pulse 전류에서 전류밀도에 따른 XRD 결과로써, 전류밀도가 증가함에도 일정하게 (220)피크가 가장 강하게 나타났다.

전류원 및 전류밀도에 따른 XRD 결과를 이용하여 우

선배향성을 판단하기 위해 측정된 값들을 ICDD card(04-0836)에서 기술된 intensity 분율과 비교하여 Harris texture coefficient식을 이용하여 변환하였다.¹¹⁾ Fig. 8(a)는 DC 전류에 따른 결과 값으로 10~30 mA/cm²에서는 (220)피크의 분율이 약 3으로 비슷한 수준을 유지하였다. 하지만 전류 밀도가 증가함에 따라 (220) 피크의 분율은 감소하였으며, 50 mA/cm²의 전류밀도에서는 약 1.5의 값을 가지며 분율이 반으로 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 40~50 mA/cm²의 전류밀도에서 (111)피크의 분율이 더 크게 증가하였다. Fig. 8(b)는 pulse 전류에 따른 결과 값으로 전류밀도에 관계없이 (220)피크의 분율이 약 3의 값을 유지하였다. XRD 결과를 종합하였을 때, DC와 pulse 도금 모두 EBSD와 일치하는 경향을 보였다.

Seed layer로 사용된 CCL과 전류원 및 전류밀도에 따라 전착한 도금층의 면저항을 Fig. 9에 나타내었다. 전착 전 CCL의 구리층은 약 1.65 mΩ/□의 면저항 값을 가졌다. 전착 후 면저항을 측정해본 결과 DC 도금의 경우 10 mA/cm²에서 0.34 mΩ/□로 가장 작은 값을 가졌으며, 30 mA/cm²까지는 약 0.45 mΩ/□로 비교적 작은 면저항 값을 가지고 있었다. 하지만 전류밀도가 40~50 mA/cm²까지 증가하게 되면 면저항 수치는 약 0.75 mΩ/□로 증가하는 경향을 보였다. pulse 도금의 경우 모든 전류밀

Fig. 7. XRD patterns of Cu films electroplated using (a) DC source and (b) pulse source at various current density.

Fig. 8. Harris texture coefficient of Cu films electroplated using (a) DC and (b) pulse source.

Fig. 9. Sheet resistance of Cu films electroplated using DC and pulse source at various current density.

도에서 약 $0.45 \text{ m}\Omega/\square$ 의 면저항을 가지고 있었으며 변화가 미미했다. 이는 결정립 크기와 두께의 영향으로 판단된다. 전착 후의 값을 살펴보면 DC 도금은 전류밀도가 증가함에 따라 면저항 값이 증가하게 되는데 이는 결정립 크기 및 결정배향성에 의한 영향으로 판단할 수 있다. 즉 전류밀도 증가에 따라 결정성장보다 핵 성장이 우선적으로 발생하게 되고 이러한 결정립 크기의 변화로 면저항 값이 변화한 것으로 판단된다. 또한 결정배향성이 DC 전류밀도의 증가에 따라 (220) 배향에서 (111) 배향으로 변화되면서 면저항이 증가한 것으로 판단된다.¹²⁾ Pulse 도금에서는 앞서 살펴본 대로 전류밀도 변화에 상관없이 일정한 결정립 크기로 성장하기 때문에 면저항 값 또한 일정하게 유지되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 전류원 및 전류밀도에 따른 구리 도금층의 미세조직, 우선 배향성, 결정립 크기 및 전기저항 변화를 분석하였으며, 다음과 같은 결론을 얻었다. 전류원 및 전류밀도에 따라 도금을 진행할 때 미세조직, 우선배향성을 형성함에 있어서 DC 도금은 전류밀도의 영향을 받지만, pulse 도금은 전류밀도의 영향을 받지 않았다. 전류밀도에 따른 표면 미세조직을 비교해 본 결과 DC 전류는 $30 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 이상의 전류밀도에서 분극현상이 발생하며, 불균일한 결정들이 성장하였다. Pulse 전류에서는 전압구배가 동적이기 때문에 전류밀도가 증가함에도 분극현상이 발생하지 않는 것을 확인하였다. DC

전류 조건에서는 전류밀도에 따라 우선배향성이 (220)에서 (111)로 변화하였다. Pulse 전류일 경우 우선배향을 형성함에 있어 전류밀도는 영향을 주지 않으며, (220)결정면이 우선 배향함을 확인할 수 있었다. 낮은 전류밀도 구간에서 DC 도금에서의 결정립이 더 크게 성장하지만 전류밀도가 증가함에 따라 pulse 도금의 결정립이 더 크게 성장함을 확인할 수 있었다. 면저항의 경우 결정립 크기, 배향성 및 두께의 영향을 받는 것으로 판단된다. DC 도금은 전류밀도가 증가함에 따라 면저항 값이 증가하며, pulse 도금에서는 전류밀도 변화에 상관없이 일정한 면저항 값을 가지고 있었다. 본 연구에서는 구리 도금층의 미세조직은 전류원 및 전류밀도에 따라 우선배향성, 결정립 크기 및 전기저항의 특성이 변화한다는 결론을 얻을 수 있었다.

감사의 글

이 과제는 삼성전자 기관학과 산학과제(Fill 도금 설비 및 약품에 따른 도금층 미세 조직 연구)에 의해 수행되었음.

References

1. A. K. Sikder, A. Kumar, P. Shukla, P. B. Zantye, and M. Sanganaria, *J. Electron. Mater.*, **32**(10), 1028 (2003).
2. M. Hasegawa, Y. Nonaka, Y. Negishi, Y. Okinaka, and T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*, **153**(2), C117 (2006).
3. W. H. The, L. T. Koh, S. M. Chen, J. Xie, C. Y. Li, and P. D. Foo, *Microelectron. J.*, **32**, 579 (2001).
4. D. S. Liu, C. Y. Chen, and Y. C. Chao, *J. Electron. Mater.*, **35**(5), 958 (2006).
5. G. Liu, Y. Kuo, S. Ahmed, D. N. Buckley, and T. Tanaka-Ahmed, *J. Electrochem. Soc.*, **155**(6), H432 (2008).
6. H. D. Merchant, M. G. Minor, and Y. L. Liu, *J. Electron. Mater.*, **28**(9), 998 (1999).
7. T. Hatano, Y. Kurosawa, and J. Miyake, *J. Electron. Mater.*, **29**(5), 611 (2000).
8. Young Ae Kim, Junho Chu, Jong Sung Lim, and Youn-Woo Lee, *Theories and Applications of Chem. Eng.*, **12**(1), 20 (2006).
9. J. W. Jang, L.N. Ramanathan, J. Tang, D. R. Frear, *J. Electron. Mater.*, **37**(2), 185 (2007).
10. Izumi OHNO, *J. Met. Finish Soc. Jpn.*, **39**(4), 149 (1988).
11. C. Barret and T. B. Massalski, "Structure of Metals," pp.204, Pergamon Press, Oxford, (1980).
12. B. E. Sundquist, *Acta. Met.*, **12**, 67 (1964).