

폴리이미드 위에 스퍼터 증착된 구리 박막의 미세구조

정태경*, 김영호**, 유진*

* 한국과학기술원 전자재료공학과

** 한양대학교 재료공학과

Microstructures of copper thin films sputtered onto polyimide

Tae-Gyeong Chung*, Young-Ho Kim** and Jin Yu*

* Dept. of electronic materials science and engineering, KAIST, Daejeon, Korea

** Dept. of materials engineering, Hanyang university, Seoul, Korea

Abstract

The effects of sputter gas pressure and substrate surface micro-roughness on the microstructure and surface topography have been investigated in the Cu thin films sputter deposited onto polyimide substrates. The surface roughness of polyimide was controlled by oxygen rf plasma treatment. In the Cu film deposited at the pressure of 5 mtorr, the surface is smooth and the columnar structure is not visible regardless of polyimide surface roughness. As the sputtering pressure increases, the columnar structure is developed and the structure contains more open boundaries. The polyimide surface roughness enhances these effects. These phenomena can be explained in terms of atomic shadowing effect.

1. 서론

박막의 미세구조는 박막의 전기적, 광학적, 기계적 특성 등에 큰 영향을 미친다. 스퍼터 증착법으로 박막을 증착할 때 증착 압력, 기판 온도 등의 증착 조건은 증착된 박막의 미세구조와 밀접한 관계가 있다. Thornton의 조직영역모델(Structure Zone Model, SZM)에 의하면 증착 압력과 기판 온도에 따라 영역 1(zone 1), 천이영역(zone T), 영역 2(zone 2), 영역 3(zone 3) 등 4 가지로 나눌 수 있다.^{1,2)} 증착 조건에 따른 박막의 미세구조 변화에는 원자의 표면 이동이 큰 역할을 한다.¹⁻⁴⁾ 저온에서 증착되는 경우 표면 확산이 제한되므로 원자가 산란되어 기판에 도달할 때 기판 높낮이의 차이 효과가 증가하여 주상정의 발달을 가속화 한다. 이런 원자의 표면 이동을 고려할 때 기판의 표면 조도도 박막의 미세구조에 큰 영향을 미치는 인자 중의 하나가 될 것이다.

기판의 표면 조도에 대한 영향은 Thornton 등이 언급하였으며 최근에 표면 조도가 다른 여러 종류의 기판에 증착된 박막의 미세 구조를 관찰하여 그 영향을 연구한 실험결과들이 보고되었다.²⁻⁴⁾ 대부분의 실험 결과는 기판의 종류가 다르므로 기판 표면의 조도가 거시적으로 차이가 나는 경우이다. 본 실

험에서는 고온 고분자 물질인 폴리이미드(polyimide) 표면을 고주파 산소 플라즈마 처리하여 기판 표면을 미시적으로 변화시켰다. 이렇게 미시적으로 표면 조도가 조절된 표면에 구리 박막을 스퍼터 증착하여 얻어진 미세구조를 분석하였다.

2. 실험 방법

표면 조도가 $0.05\mu\text{m}$ 인 다결정 알루미늄 기판(Kyocera제품, A-493) 위에 Cr을 50nm의 두께로 스퍼터 증착한 후 그 위에 Dupont사의 BPDA-PDA polyamic acid(Pyralin LX P12611D)를 스핀 피복(spin coating)하였다. 피복된 polyamic acid를 질소 분위기에서 400°C 까지 단계적으로 cure하여 폴리이미드로 변화시켰다.⁵⁾ 이런 폴리이미드/Cr/알루미늄 시편을 본 스퍼터 증착 실험의 기판으로 사용하였다. 기판의 표면 조도를 조절하기 위해 시편을 스퍼터 증착기 속에 장입한 다음 폴리이미드 표면을 산소 기체로 고주파 플라즈마 에칭하였다. 플라즈마 에칭할 때 power 밀도는 0.14 W/cm^2 , 압력은 10mtorr로 하였다. 플라즈마 에칭 시간은 0~20분까지 변화시켰다.

직류 마그네트론 스퍼터링기를 이용하여 구리 박막을 고주파 플라즈마 에칭된 폴리이미드 기판위에

약 4~5 μm 의 두께로 증착시켰으며, 증착 압력은 각각 5, 50, 100 mtorr로 조절하였다. 증착도중 기판의 온도 증가를 억제하기 위해 기판은 수냉시켰다. 폴리이미드 표면 조도와 증착된 구리 박막의 표면 형상, 박막의 파단면 등은 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였고 박막의 미세구조는 투과전자현미경(TEM)을 이용하여 관찰하였다. 구리 박막의 파단면은 알루미늄에 날카로운 균열을 낸 후 액체 질소속에 담구어 부러뜨려 얻었다. 박막의 전기 저항은 four-point probe법으로 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 플라즈마 에칭된 폴리이미드 표면 관찰

Fig. 1은 폴리이미드 표면을 산소 기체를 이용하여 플라즈마 에칭한 표면의 주사전자현미경 사진이다. 플라즈마 에칭하지 않은 폴리이미드 표면(Fig. 1(a))을 약 30,000X의 배율까지 관찰하였는데 표면은 특이한 형상이 발견되지 않고 깨끗하였다. 반면 산소 플라즈마로 각각 5분, 20분 에칭한 폴리이미드 표면은 플라즈마 에칭하지 않은 표면과 달리 texture 조직^{6,7)}이 발달되었음을 알 수 있었다(Fig. 1(b), (c)). 산소 플라즈마로 에칭한 시간이 길어질수록 용기 형태의 굴곡이 크고 깊게 파여져 있음을 알 수 있었다. 20분 동안 에칭한 폴리이미드의 경우 굴곡의 크기는 약 70nm이며, 5분 에칭한 폴리이미드의 경우는 이보다 훨씬 더 작다. 이런 texture의 발달은 고분자 물질을 산소 플라즈마 에칭할 때 흔히 나타나는 현상으로, 고분자 물질내에 결정화된 곳과 비정질인 곳의 에칭 차이에 의하거나⁶⁾ 부분적인 형상의 차이나 crosslink 밀도가 달라 에칭 속도가 달라지기 때문으로 설명되어 진다. ⁷⁾ 표면의 화학 조성을 분석한 결과¹⁸⁾, 본 실험의 에칭 조건하에서 에칭 시간에 따른 표면의 산소, 질소, 탄소 등의 화학 조성차이는 발견할 수 없었다. 그러나 본 실험 조건보다 훨씬 더 큰 power로 플라즈마 에칭한 경우 표면 조성의 변화가 생길 수 있을 것이다.^{19, 20)}

3.2 구리 박막의 미세구조

증착 압력과 기판의 표면 조도에 따른 구리 박막의 표면 형상과 미세구조 변화를 Fig. 2~7에 나타내었다. 증착 압력이 5 mtorr인 경우 기판의 표면 조도의 차이에 관계없이 증착된 박막의 표면은 매우 평탄하며(Fig. 5(a), 6(a), 7(a)) 그 파단면은 전체적으로 주상정 형태로 나타나지 않았다(Fig. 2(a), 3(a), 4(a)). 증착 압력이 50 mtorr나 100 mtorr인 경우 주상 조직이 뚜렷이 보인다. 증착 압력이 증가함에 따라 주상정 계면사이의 균열 또는

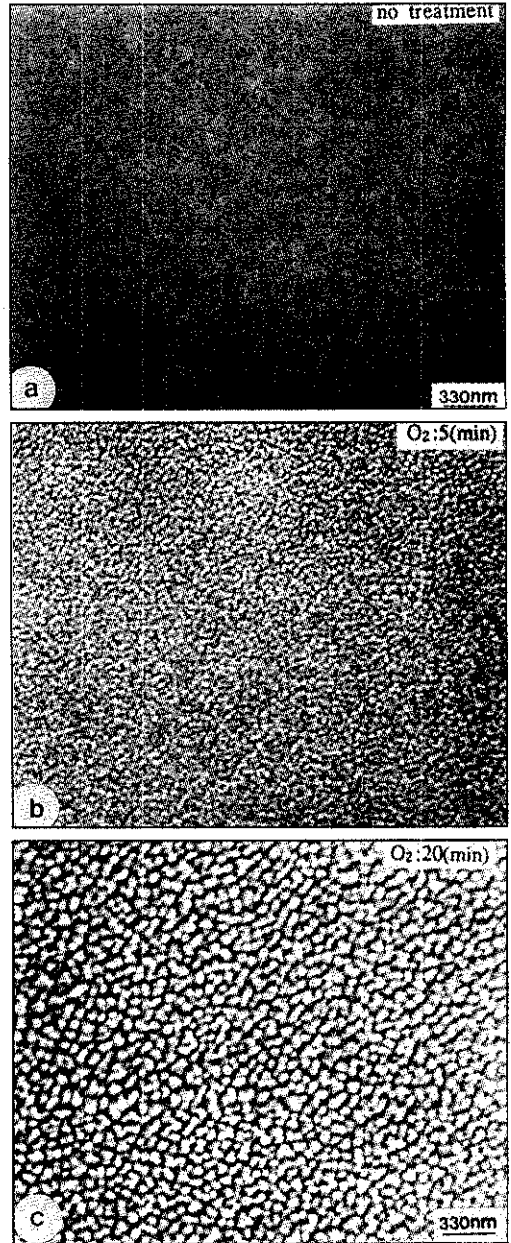


Fig 1. Scanning Electron Microscopy showing the surface morphologies of RF oxygen plasma etched polyimide. (a) unetched polyimide (b) etched for 5 min. (c) etched for 20 min

열린 계면(open boundary)이 많아지며 폭도 커지고 있다. 또한 폴리이미드 기판의 표면 조도가 증가할수록 이런 경향은 심하여 졌다. 증착 압력 변화에 따른 박막의 미세구조 변화는 Thornton의 모델^{1,2)}과 잘 일치한다. 증착 압력이 5 mtorr에서

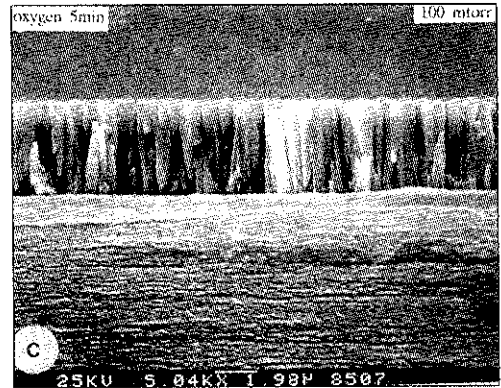
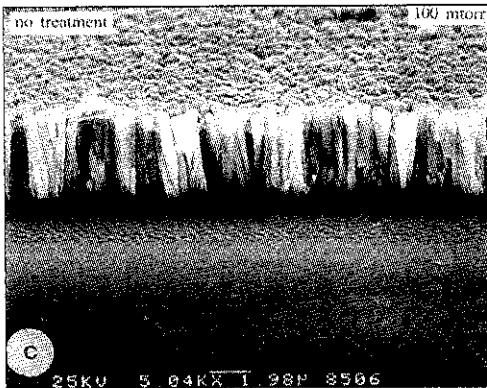
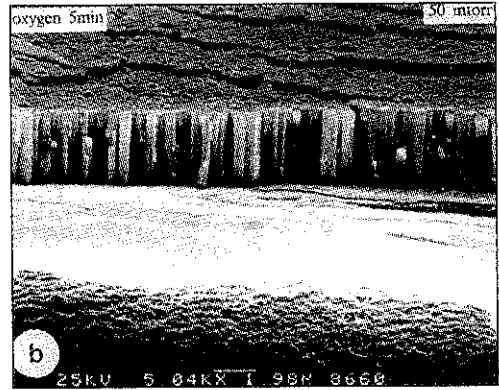
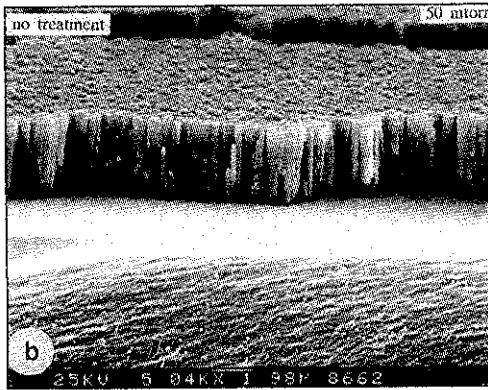
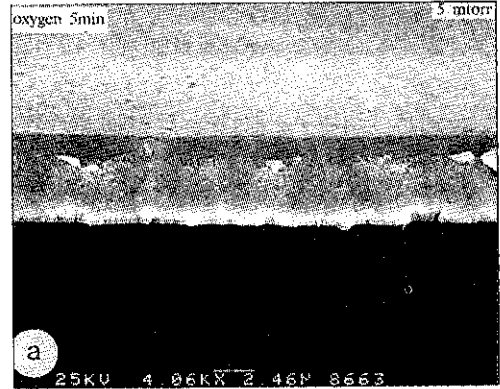
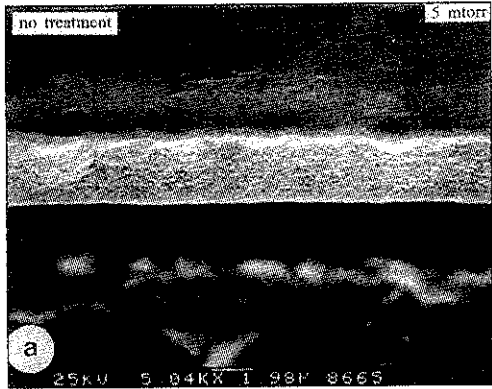


Fig2. Scanning Electron Microscopy showing the cross-sectional view in Cu thin films deposited on the untreated polyimide substrates as a function of deposition pressure.
(a) 5 mtorr (b) 50 mtorr (c) 100 mtorr

Fig 3. Scanning Electron Microscopy as in Fig.2, but polyimide substrate was oxygen plasma etched for 5 mins.
(a) 5 mtorr (b) 50 mtorr
(c) 100 mtorr

얻어진 박막의 구조는 조직영역모델(SZM)에서 천이 영역(zone T)과 비슷하며 증착 압력이 증가할수록 영역 1(zone 1)로 변해갔다. 증착 압력이 높은 경우 스퍼터된 원자는 다른 기체와 충돌할 확률이 증가하여 그림자 효과(shadowing effect)가 더

욱 커지므로 주상정으로 잘 자라며 주상정 계면도 균열이 많이 생길 것이다.⁸⁻¹⁴ 기판의 표면이 거칠수록 그림자 효과는 더 큰 영향을 줄 수 있다. 그러나 증착 압력이 5 mtorr인 경우 기판의 표면 조도와 관계없이 주상정이 관찰되지 않으므로 주상정

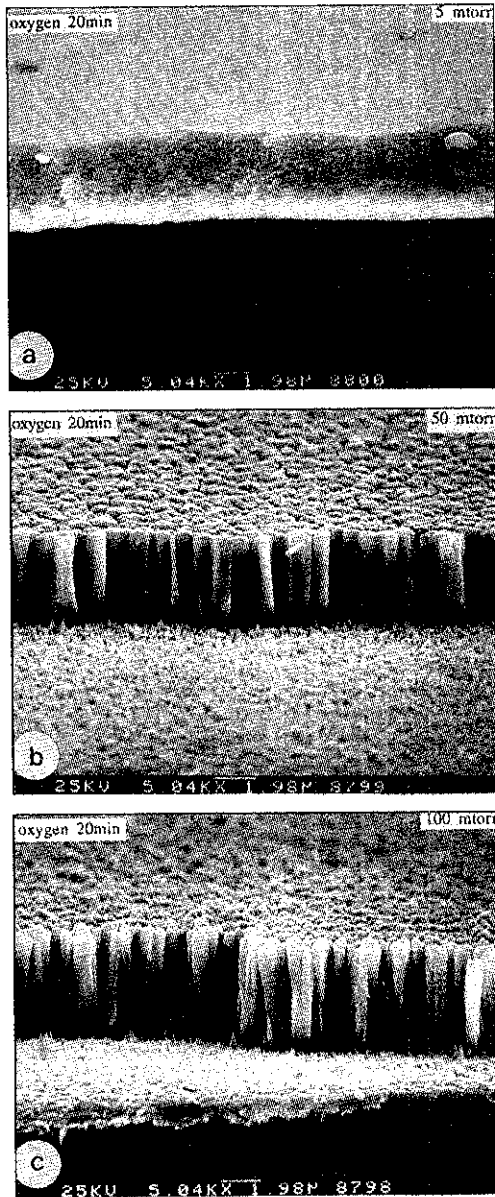


Fig4. Scanning Electron Microscopy as in Fig.2, but polyimide substrate was oxygen plasma etched for 20 mins
 (a) 5 mtorr (b) 50 mtorr
 (c) 100mmtorr

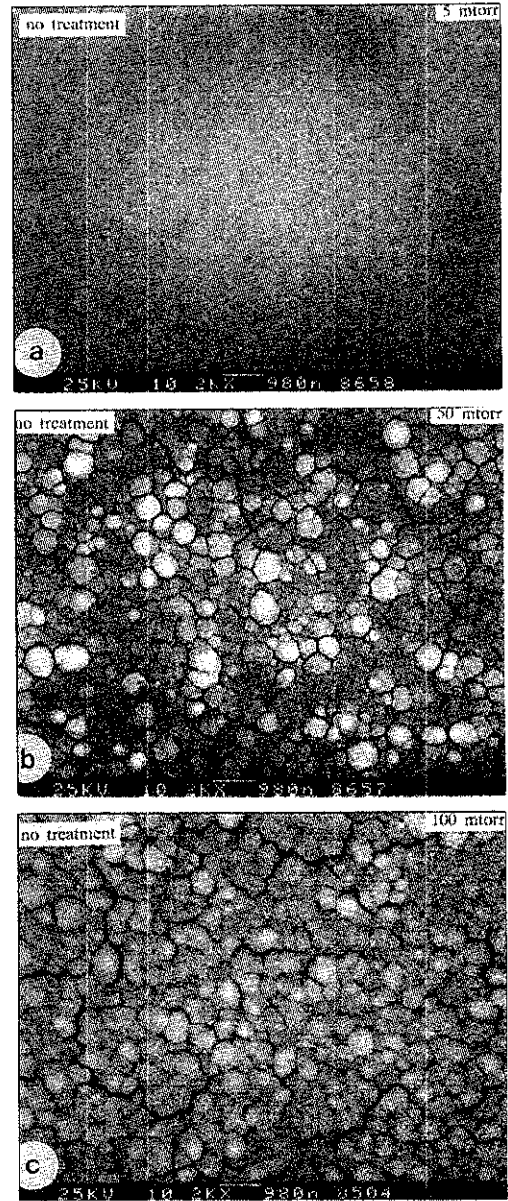


Fig.5 Scanning Electron Microscopy showing the surface topologies in Cu thin films deposited on the untreated polyimide substrates as a function of deposition pressure.
 (a) 5 mtorr (b) 50 mtorr (c) 100 mtorr

의 발달은 기판의 표면 조도보다 증착 압력에 더 큰 영향을 받는 것을 알 수 있다. 파단면 SEM 사진으로부터 박막의 표면부분, 중간부분, 기판 근처에서 각각 측정된 주상정 크기를 표 1에 나타내었다. 측정된 주상정 크기는 위치에 따라서나 기판의 표면

조도와 증착 압력에 따라 약간의 차이는 있지만 현저하게 달라지는 것 같지는 않다. 주상정의 크기는 기판 표면 굴곡의 크기와 1:1로 대응되지 않고 10 배 이상 크다. 또한 기판 표면 굴곡의 크기는 주상정 내의 미세적인 형상(예를들어, Fig.6(b)의 화

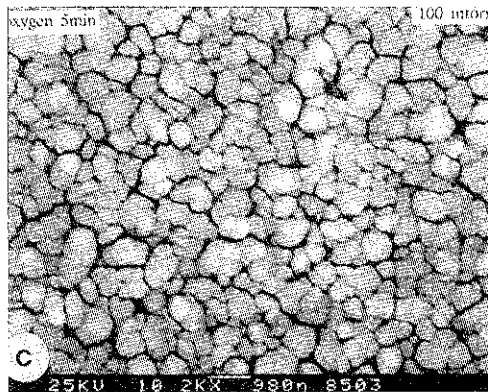
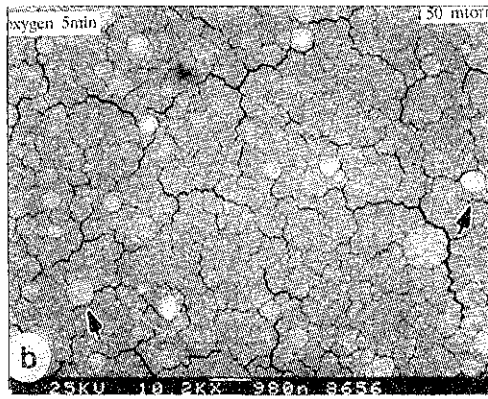
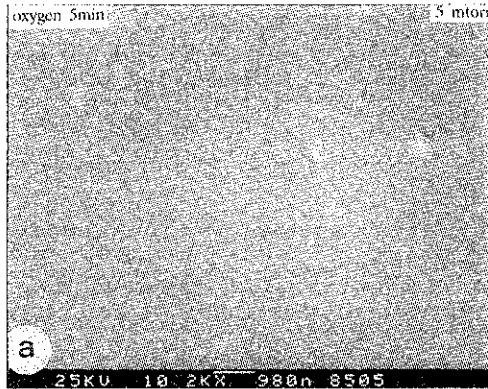


Fig 6. Scanning Electron Microscopy as in Fig.5, but polyimide substrate was oxygen plasma etched for 5 mins.

(a) 5 mtorr (b) 50 mtorr (c) 100 mtorr

살표한 곳)의 크기(보통 주상정 크기의 1/3~1/5 정도)보다도 훨씬 더 작다. 이런 측정 결과는 박막의 초기 성장 단계에서 주상정이 기판의 표면 요철의 용기된 부분을 그대로 따라 자라기 보다 원자의 표면 이동과 응집 현상이 일어나면서 박막이 뭉쳐서 자라는 것 같다.¹⁵⁾ 물론 박막의 성장 초기 단계에서 각 주상정의 크기가 SEM상에서 구별할 수 없을 정

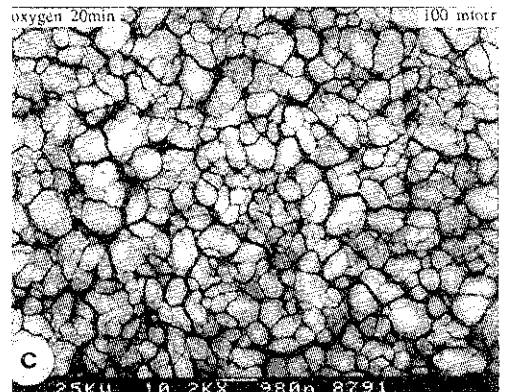
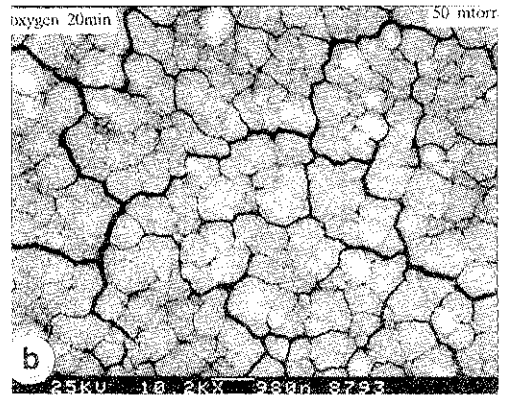
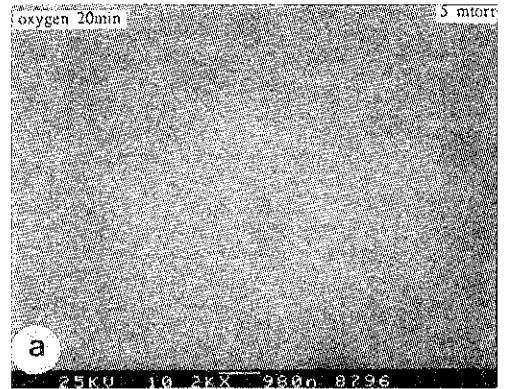


Fig 7. Scanning Electron Microscopy as in Fig.5, but polyimide substrate was oxygen plasma etched for 5 mins.

(a) 5 mtorr (b) 50 mtorr (c) 100 mtorr

도로 작을 가능성도 있다. 이런 현상에 대한 정확한 성장 기구는 원자의 표면 흡착, 원자의 표면 확산, 표면의 기하학적 모양, 스퍼터 기체의 flux, 입사 각도 등에 따라 정량적으로 설명해야 할 것이다.^{9, 11, 16)}

실제 결정립의 크기를 알기 위해 산소 플라즈마로 5분 동안 에칭한 기판에 50mtorr에서 스퍼터 증착

표 1. 기판 표면조도와 증착압력에 따른 column size의 변화

pressure	column size (nm)		
	no treat	oxygen 5min	oxygen 20min
50 mtorr	top = 510 middle = 430 bottom = 370	top = 400 middle = 360 bottom = 370	top = 630 middle = 580 bottom = 550
100 mtorr	top = 700 middle = 470 bottom = 450	top = 630 middle = 540 bottom = 450	top = 610 middle = 560 bottom = 530

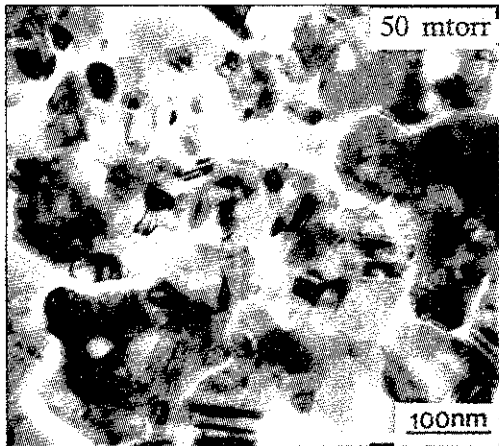


Fig 8. Planar TEM picture showing the grains and cracks. The Cu thin film was deposited at the sputter pressure of 50 mtorr on the polyimide which had been plasma-etched for 5 min.

한 박막을 선택하여 폴리이미드를 용매로 녹이고 ion milling으로 박막의 두께를 감소시킨 후 박막의 중간 부분의 미세구조를 투과전자현미경(TEM)으로 미세구조를 관찰하였다(Fig. 8). 이런 planar TEM 사진에서 측정된 결정립 크기는 약 70nm 정도였다. 이것은 SEM 상으로 관찰된 주상정 크기(약 360nm)에 비해 1/5 정도이다. 이 결과는 단 연구자의 실험 결과와 정성적으로 일치한다. 3.17)

3.3 구리 박막의 전기저항

구리 박막의 전기 저항을 증착 압력과 기판의 표면 조도 차이에 따라 측정된 결과를 표 2에 나타내었다. 동일한 증착 압력에서 기판의 표면 조도가 증가할수록 전기 저항이 증가하였다. 또한 5분 동안 플라즈마 에칭한 기판에 증착한 구리의 저항은 플라즈마 에칭하지 않은 것과 큰 차이가 없었지만 20

표 2. 증착 압력과 PI의 표면조도 차이에 따른 구리 박막의 전기 저항

pressure	Sheet Resistivity ($\mu\Omega \cdot \text{cm}$)		
	no treat	oxygen 5min	oxygen 20min
5 mtorr	4.81	5.88	6.72
50 mtorr	92	120	587
100 mtorr	251	219	806

분 에칭한 기판에 증착한 구리의 저항은 매우 큰 값을 보여주고 있다. 증착 압력이 낮은 5mtorr에서 증착된 구리 박막의 전기 저항은 기판의 표면 조도에 관계없이 큰 차이가 없다. 박막에 균열이 많을수록, 균열의 폭이 클수록 같은 두께에서 전기 저항은 커질 것이다. 이 전기 저항 측정 결과는 SEM 상에서 관찰한 박막의 미세구조 변화와 일치함을 알 수 있다.

4. 결 론

폴리이미드 기판에 스퍼터 증착된 구리 박막의 미세구조를 증착 압력과 기판의 표면 조도를 변화시키면서 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다. 증착 압력이 증가할수록, 기판의 표면이 거칠어질수록 구리 박막은 주상정이 잘 발달되고 주상정 계면에 균열이 많이 생겼다. 증착 압력이 5mtorr 정도로 낮은 경우 기판의 표면 조도에 관계없이 조직영역모델(SZM)의 천이 영역에 가까운 조직이 얻어졌다. 박막의 전기저항 측정 결과도 SEM 관찰 결과와 비슷한 경향을 보여주었다. 이런 현상은 그림자 효과로 설명될 수 있다. 기판 표면 굴곡의 형상과 그 위에 자란 주상정 크기와는 직접적인 대응이 되지 않았다. TEM으로 관찰한 결정립 크기는 주상정 크기에 비해 작았다.

후 기

본 연구는 1991학년도 한양대학교 교내 연구비에 의하여 연구되었으며 이에 감사를 드립니다. 또한 폴리이미드(Dupont Pyralin-LX PI2611D)를 제공해 주신 Dupont KOREA에게도 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. J.A.Thornton : J.Vac.Sci.Technol., A11(1974) 666
2. J.A.Thornton : J.Vac.Sci.Technol., A12(1975) 830
3. R.M.Messier and J. E. Yehoda : J.Appl.Phys., 58 (1985) 3739
4. P.Bai, J F .McDonald, and T.-M.Lu : J. Vac. Sci. Technol., A9(1991) 2113
5. Y.-H.Kim, J.Kim, G.F.Walker, C.Feger, and S. P. Kowalczyk : J.Adhesion Sci.Technol., 2(1988) 95
6. J.H.Cross, M.W.LeMey, and D.J.McClure : J.Vac. Sci.Technol., A3(1985) 495
7. D.S.Dunn, J.L.Grant, and D.J.McClure : J.Vac. Sci.Technol., A7(1989) 1712
8. S.Lichter and J.Chen : Phys.Rev.Lett., B39(1986) 1396
9. P.Meakin, P.Ramanlal, L.M.Sander, and R.C.Ball : Phys.Rev., A34(1986) 5091
10. A.Mazor, D.J.Srolovitz, P.S.Hagan, and B.G. Bukiet : Phys.Rev.Lett., 60(1988) 424
11. D.J.Srolvitz, A.Mazor, and B.G.Bukiet : J. Vac. Sci.Technol., A6(1988) 2371
12. G.S.Bales, A.C.Redfield, and A.Zangwill : Phys. Rev.Lett., 62(1989) 776
13. R.P.U .Karunasiri, R.Bruinsma, and J.Rudnick : Phys.Rev.Lett., 62(1989) 788
14. C.Tang, S.Alexander, and R .Bruinsma : Phys. Rev.Lett., 64(1990) 772
15. G.S.Bales and A .Zangwill : J.Vac.Sci. Technol., A9(1991) 145
16. A.G.Dirks and H.J.Leamy : Thin Solid Films, 47 (1977) 219
17. Hyung J. Lee : J.Appl.Phys., 57(1985) 4037
18. T.-G. Chung, Y.-H.Kim, and Jin Yu : To be published
19. B.J.Bachman and M.J.Vasile : J.Vac.Sci.Technol., A7(1989) 2709
20. Y.Momose, M.Noguchi, and S. Okazaki : Nucl. Instr.and Meth., B39(1989) 805