

## 집적회로용 무전해도금 Cu배선재료의 열적 특성에 관한 연구

김정식 · 이은주

서울시립대학교 재료공학과

### Study on the Thermal Properties of the Electroless Copper Interconnect in Integrated Circuits

Jung-Sik Kim, Eun-Joo Lee

Department of Materials Science and Engineering, The University of Seoul

(1999년 2월 2일 접수, 1999년 3월 22일 게재승인)

초 록 : 본 연구에서는 집적회로의 배선공정에 적용될 무전해도금된 Cu박막의 열적 특성과 접착특성에 대하여 고찰하였다. 시편은 Si 기판에 MOCVD법으로 TaN 확산방지막을 증착시킨 후 그 위에 무전해도금법으로 Cu 막을 증착시켜 Cu/TaN/Si 구조의 다층박막을 제조하였다. 이렇게 제조된 Cu/TaN/Si 시편을 수소와 Ar 분위기에서 각각 열처리시킨 후 열처리온도에 따른 비저항을 측정함으로써 Cu 박막의 열적 안정성을 분석하였다. Cu박막과 TaN 확산방지막과의 접착특성을 분석하기 위하여 scratch test를 사용하였으며, TaN 확산방지막에 대한 무전해도금된 Cu 배선막의 접착력은 일반적인 Thermal evaporation과 Sputtering 방법으로 증착된 Cu 박막의 경우와 비교함으로써 평가되었다. TaN 박막에 대한 Cu박막의 접착성을 평가하기 위해 scratch test를 행한 결과 무전해도금된 Cu 박막의 경우 다른 방법으로 증착된 Cu 박막과 비슷한 접착특성을 나타내었으며, acoustic emission분석과 microscope 관찰 결과 sputtering이나 evaporation 방법으로 증착된 Cu박막 보다 무전해도금된 Cu박막이 상대적으로 우수한 접착력을 나타내었다.

Abstract : In this study, the thermal property and adhesion of the electroless-deposited Cu thin film were investigated. The multilayered structure of Cu/TaN/Si was fabricated by electroless-depositing the Cu thin layer on the TaN diffusion barrier which was deposited by MOCVD on the Si substrate. The thermal stability was investigated by measuring the resistivity as post-annealing temperature for the multilayered Cu/TaN/Si specimen which was annealed at atmospheres of H<sub>2</sub> and Ar gases, respectively. The adhesion strength of Cu films was evaluated by the scratch test. The adhesion of the electroless-deposited Cu film was compared with other deposition methods of thermal evaporation and sputtering. The scratch test showed that the adhesion of electroless plated Cu film on TaN was better than that of sputtered Cu film and evaporated Cu film.

#### 1. 서 론

반도체 소자의 고집적화, 소형화 및 다기능화가 가속화됨에 따라 집적회로 설계 공정에서 금속 배선기술의 중요성이 강조되고 있다. 지금까지 Al합금이 배선재료로 사용되어 왔으나 집적화의 증가에 따라 Al의 신뢰성에 한계가 드러나게되어 보다 낮은 저항 값을 지닌 새로운 배선재료 개발에 관한 연구가 진행되고 있다. Cu의 경우  $1.67\mu\Omega \cdot \text{cm}$ 의 낮은 비저항 값을 갖고 전자이동(Electromigration) 저항성이 우수하여 금속박막의 단면적이 감소하여도 소자의 동작 및 신뢰성을 유지할 수 있을 뿐만 아니라 금속유기화합물을 이용한 CVD공

정을 적용할 수 있어서 기존의 Al 박막을 대체할 수 있는 유력한 후보로 고려되고 있다<sup>1,2)</sup>. 최근 Cu를 배선공정에 적용시키기 위해 chemical vapor deposition(CVD), sputtering, electroplating, electroless plating법 등과 같은 다양한 증착방법들이 연구되고 있다. 이 중 electroless plating법은 우수한 uniformity와 선택적 증착이 가능하며, 진공이나 고온이 요구되지 않고, 대량생산이 가능한 장점을 지니고 있기 때문에 차세대 고밀도 집적회로의 배선 공정법으로 고려되고 있다.

그러나 Cu는 SiO<sub>2</sub> 위에서 adhesion 특성이 좋지 않고, Si 기판 내로 쉽게 확산하여 집적회로의 성능저하를 가져오는 등의 문제점이 있기 때문에<sup>3)</sup>

Cu가 배선재료로서 적용되기 위해서는 Cu와 유전 물질 사이에서 adhesion 특성을 향상시키고, 동시에 Cu의 확산을 방지할 수 있는 확산방지막이 필요하다. Cu와 Si사이의 확산방지막 재료로서 높은 전도도, 우수한 열적안정성 및 불순원자의 저항 특성을 지니고 있는 천이 금속 질화물이 가능성 높은 재료이며, 지금까지 알려진 것들로는 Ta, TaN, W, TiN, Cr, Nb 등을 들 수 있다. 이 중 TaN 박막은 우수한 열적 안정성과<sup>4)</sup> 구리 확산방해 특성을 갖고 있기 때문에 전망있는 후보재료로 고려되고 있다. 확산방지막 증착방법에는 Physical Vapor Deposition(PVD)과 Chemical Vapor Deposition(CVD) 방법 등이 있고 현재 주로 사용되는 방법으로 sputtering 법이 있으나, 회로의 집적화가 가속화되면서 Giga-bit DRAM급 이상에서는 step coverage가 급격히 떨어져 충분한 두께의 막을 증착시키는 데에는 한계성에 이르고 있다. 화학 기상증착법은 sputtering법에 비해 step coverage가 우수하며 대량생산이 용이한 장점들을 지니고 있어서 최근 이에 대한 많은 관심과 연구가 활발하게 진행되어 우수한 도포특성의 TiN 및 TaN<sup>5,6)</sup> 박막 증착에 성공하고 있다.

본 연구에서는 시편제작을 위해 Pentakis ethyl methyl amino tantalum (PEMAT) 유기금속 증착원을 사용하여 MOCVD법으로 TaN 박막을 Si 기판 위에 증착시킨 후 무전해도금법을 사용하여 Cu 배선막을 약 2000Å 두께로 증착시켰다. 이렇게 제조한 Cu/TaN/Si 시편에 대하여 열적 안정성과 접착특성을 고찰함으로써 무전해도금으로 증착된 Cu 배선막의 신뢰성을 분석하였다. TaN 확산방지막에 대한 무전해도금된 Cu 박막의 접착성은 sputtering과 evaporation 방법으로 증착된 Cu 박막과 동일한 조건에서 scratch test를 행하여 상대적인 접착특성을 비교함으로써 평가되었다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시편제작

p-type (100) Si wafer를 기판으로 사용하여 그 위에 MOCVD법으로 TaN막을 증착 하였다. TaN막을 증착하기 위한 근원가스로 유기금속 화합물인 PEMAT를 사용하였다. TaN 박막 증착시 반응압

력은 1Torr 하에서 수행하였으며, power는 100W로 유지하였다. Carrier gas로는 Ar을, reactant gas로는 H plasma를 사용하였고 적정 TaN 증착 온도를 선택하기 위하여 기판온도를 각각 250℃~350℃로 다르게 하였다.

MOCVD로 TaN을 증착한 후 그 위에 무전해도금으로 Cu막을 증착하였다. 먼저 NH<sub>4</sub>OH 용액에서 시편 표면의 오염을 제거한 후, HF와 HNO<sub>3</sub> 혼합용액에서 etching 처리를 하였다. 다음으로 묽은 PdCl<sub>2</sub> 용액으로 활성화처리를 하였으며, 최종적으로 copper sulfate를 구리 원으로 하고, formaldehyde를 환원제로 첨가한 도금용액에 침지하여 Cu박막을 도금시켰다. 이때 도금액의 온도는 32℃, pH는 NaOH를 첨가하여 약 12로 조절하였다.

MOCVD TaN에 대한 무전해도금된 Cu 박막의 접착특성을 여러 다른 방법으로 증착된 Cu 박막의 접착성과 비교하기 위해 Sputtering, Evaporation의 방법으로 TaN층 위에 Cu 박막을 각각 2000Å의 두께로 증착하였다. 무전해도금법의 경우 앞서 설명된 실험방법으로 도금액 온도 32℃, pH 12의 도금 조건으로 증착하였다. Sputtering법에 의한 Cu막 증착은 DC magnetron sputter를 사용하여, 증착압력 5 mtorr, 진공도  $2.7 \times 10^{-6}$  torr로 상온에서 증착하였으며, Evaporation에 의한 Cu 박막은 thermal evaporator를 사용하여 상온에서  $1.9 \times 10^{-5}$  torr로 증착하였다.

### 2.2. 접착성 평가

무전해도금에 의해 증착된 Cu 박막의 열적 특성을 분석하기 위하여 분위기로안에 Cu/TaN/Si 시편을 700℃까지 여러 온도구간에서 30분 동안 H<sub>2</sub>와 Ar 가스 분위기에서 열처리시킨 후, 열처리온도에 따른 면저항을 4-point probe로 측정하였다. 그리고, Cu 박막의 접착 특성은 Fig. 1과 같이 팁의 직경이 200μm인 Rockwell 다이아몬드 팁과 A.E. (acoustic emission) 감지기로 구성된 자동 스크래치 테스터(CSEM-Revetest)를 사용하였다. 이때 최대 하중은 30N으로 측정하였고, 하중 증가비율(loading rate)은 100N/min., 긁기 속도(scratch speed)는 10mm/min., 초음파 방출 감지도(A.E. sensitivity)는 20으로 하였다. Test를 하는 동안 A.E. 신호의 세기 및 마찰계수(μ)가 기

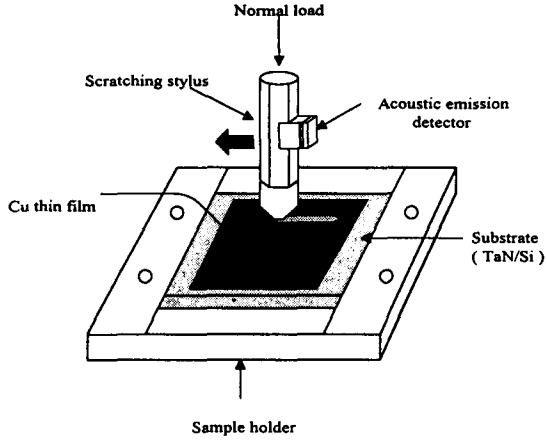


Fig. 1. Schematic diagram of scratch test.

록되며, load에 따른 A.E.의 변화와 현미경 관찰, 마찰계수의 변화를 이용하여 세 종류의 박막에 대해 상대적인 접착성을 비교하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. MOCVD TaN 박막의 특성

MOCVD TaN 박막에 대한 증착온도에 따른 결정화 정도를 알아보기 위하여 측정한 XRD spectra 결과는 Fig. 2와 같다. 250°C, 300°C 및 350°C에서 증착된 TaN 박막의 peak들은 서로 근본적으로 같으며 전형적인 비정질 상태의 spectra를 나타내고 있다. 그러나, 증착 온도가 증가함에 따라 미세하게나마 TaN(111) peak에 가까운  $2\theta = 36^\circ$  부근의 intensity가 증가하는 것으로 보아 박막이 높은 온도에서 증착될수록 결정화 정도가 증가하는 것으로 보인다.

Fig. 3은 기판 온도를 각각 250°C, 300°C, 350°C로 하였을 때 4-point probe station으로 측정한 면저항 값을 보여주고 있다. 증착온도가 높을수록 박막의 면저항은 낮아지고 있으며, 이는 XRD spectra에서도 나타났듯이 증착온도가 증가함에 따라 결정화 정도가 다소 증가하는 현상에 의하여 면저항이 감소되는 것으로 생각된다. 온도가 증가할수록 박막의 면저항이 감소하고 증착속도는 빨라졌지만, 표면이 다소 균일하지 못한 morphology

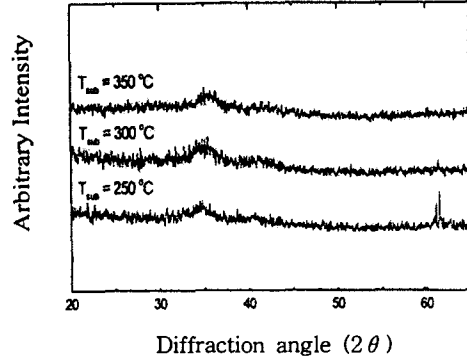


Fig. 2. XRD spectra for MOCVD TaN films deposited at various temperatures.

특성을 나타 내었다. 또한, 기판온도가 낮은 250°C에서 증착된 TaN 박막은 Cu 무전해도금층이 잘 형성되지 못하였다. 따라서 본 실험에서 TaN 박막을 증착시키기 위한 적정 기판온도는 중간 온도인 300°C로 택하였다.

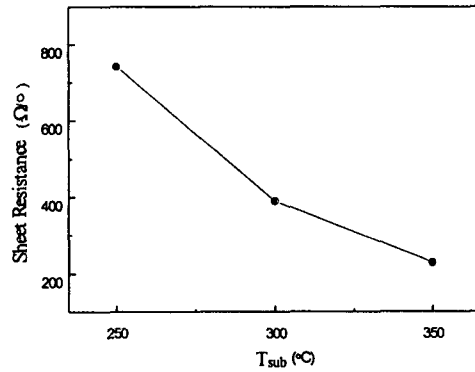


Fig. 3. Sheet resistance of the MOCVD TaN film as a function of the substrate temperatures.

#### 3.2. 무전해도금에 의한 Cu 박막 증착

무전해도금에서는 도금욕의 온도와 pH에 따라 증착속도가 달라진다. 도금중에 도금액의 pH에 따라 도금부의 색이나 막의 증착상태의 변화를 육안으로도 확인할 수 있으며, 도금액의 온도는 기포 발생량이나 속도의 변화로 보아 도금속도에 영향을 주는 것을 알 수 있다. 따라서 Cu 도금중 도금속도와 도금부 표면상태에 많은 영향을 주는 변수로는

도금액의 온도와 pH로 생각되며, 균일한 박막을 얻기 위해서는 적정 도금조건 설정이 필수적이다. 적정 도금조건 설정을 위한 실험에서 pH가 약 8 보다 낮은 경우와 12.2 이상인 경우에는 도금이 되지 않거나 증착속도가 매우 느렸으며, 도금이 되는 경우 Cu박막의 표면이 균일하게 증착되지 않았다. pH가 약 11.8~12.2인 경우에는 증착 표면이 균일하고, 증착속도가 약  $2.5\mu\text{m/hr}$  정도로 일정하게 나타났다. 본 실험에서는 pH를 12로 일정하게 유지하고 도금액의 온도 변화에 따른 도금속도 변화를 관찰한 결과,  $30^\circ\text{C}$  이하의 온도에서 도금할 경우 증착속도가 약  $1\mu\text{m/hr}$  이하로 낮았으며,  $32^\circ\text{C}$ 에서는 약  $2.5\mu\text{m/hr}$ 로 일정하였다. 도금액의 온도가 약  $35^\circ\text{C}$  이상일 경우에는 도금액 내의 기포 발생량이나 속도가 크게 증가하여 증착속도가 빨라지는 것을 볼 수 있으며, 온도가 높을 수록 도금액이 불안정하여 도금용기에도 도금이 되거나 침전물이 생기기도 한다. 따라서 본 실험에서 적정 도금온도는  $32^\circ\text{C}$ , pH는 12로 설정하였다. Fig. 4는 Cu/TaN/Si 시편의 단면에 대한 SEM사진이다.

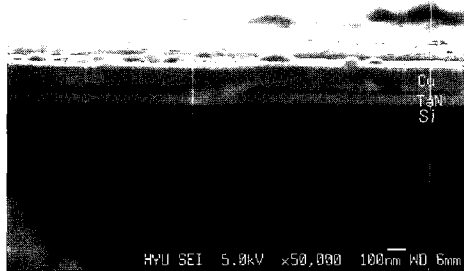


Fig. 4. SEM micrograph for the cross section of an as-deposited Cu/TaN/Si specimen.

### 3.3. 무전해 도금 Cu 박막의 열적 특성

Fig. 5는 수소 분위기에서 열처리시킨 Cu/TaN/Si 시편의 열처리 온도에 따른 비저항의 변화를 4-point probe 방법에 의하여 측정된 결과를 보여주고 있다.  $450^\circ\text{C}$ ~ $600^\circ\text{C}$ 에서 열처리된 시편의 경우 열처리지 않은 시편 보다 비저항이 다소 낮아졌으며 이는 열처리에 의한 Cu의 결

정화와 결정성장 때문으로 추정된다. 또한,  $650^\circ\text{C}$ 의 온도에서 열처리된 시편의 경우 비저항이  $448[\mu\Omega\text{-cm}]$ 로 급격히 증가하고 있다. 이러한 저항의 급증은 열처리온도가 증가됨에 따라 Cu가 TaN을 통과하여 Si과 반응하여 Cu-Si 화합물을 형성하였기 때문인 것으로 여겨진다. 따라서,  $600^\circ\text{C}$ 까지는 TaN가 Cu 확산에 대한 방지막으로서의 역할을 잘 수행하고 있음을 알 수 있다.

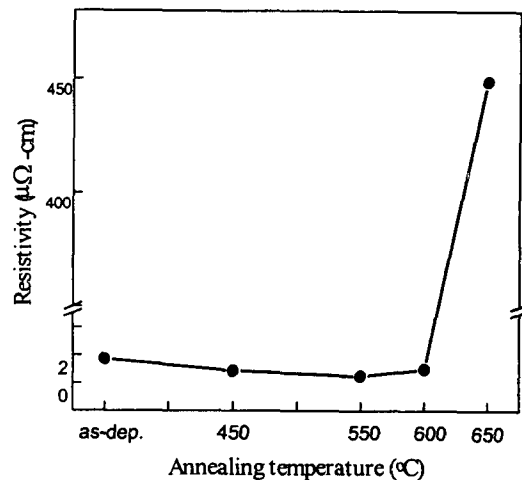


Fig. 5. Resistivity of the electroless-deposited Cu film as a function of the annealing temperatures at  $\text{H}_2$  atmosphere.

Fig. 6은 Ar 분위기에서 열처리한 Cu/TaN/Si 시편을 4-point probe에 의해 측정된 비저항 값을 나타내고 있다.  $300^\circ\text{C}$ 에서 열처리된 시편의 비저항 값은 열처리전 시편의 비저항치 보다 다소 낮으며 이는  $\text{H}_2$  분위기에서 열처리된 경우와 마찬가지로 Cu 무전해도금 층의 결정화 및 결정성장 때문인 것으로 분석된다.  $400^\circ\text{C}$  이상의 열처리 온도에서는 온도가 증가함에 따라 비저항 값이 급속히 증가하였다. 따라서, Ar 가스 분위기에서는 Cu 박막의 열적 안정성이  $\text{H}_2$  분위기보다 낮은 온도인  $550^\circ\text{C}$  이하에서 가능함을 알 수 있다.

### 3.4. Cu 박막의 접착성 평가

Scratch test는 연질, 경질의 기판 위에 다양한 증착층으로 박막을 증착한계에서 박막과 기판의 계면접합력을 측정하는데 널리 사용되는 방법중 하나

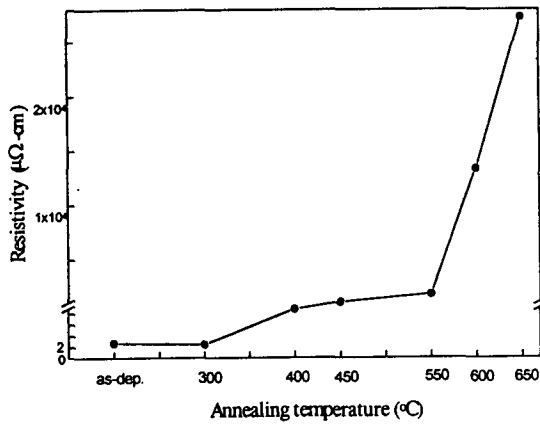


Fig. 6. Resistivity of the electroless -deposited Cu film according to the annealing temperature at Ar atmosphere.

로서 시편을 일정한 속도로 이동시키는 장치와 박막에 연속적 또는 단계적인 하중을 가할 수 있는 장치로 구성되어 있다. Scratch test 중 시편의 이동과 함께 박막에 가해지는 하중으로 인해 발생하는 결함으로는 박막 또는 기판내에서 발생하는 균열과 계면에서 발생하는 박막과 기판의 계면분리현상이 있으며, 박막과 기판의 계면분리현상이 발생할 때의 하중을 임계하중(critical load)으로 정의하여 계면접합력을 나타내는 값으로 사용하고 있다. 임계하중에 영향을 미치는 인자로는 박막과 기판간의 계면접합력 외에 시편에 가해지는 하중 부하속도 (loading rate), indenter의 이동속도 (scratching speed), indenter 끝의 반경(indenter tip radius) 및 indenter의 마모량, 박막과 모재의 기계적 성질, 박막의 두께, 압입자와 박막 사이에 발생하는 마찰계수 그리고 박막내에 존재하는 잔류응력 등이 있다.<sup>9)</sup> 이러한 다양한 인자들로 인해 임계하중은 계면접합력이 일정한 시편이라 할 지라도 위와 같은 여러 인자에 의해 측정되는 값이 크게 영향을 받으므로 동일한 기판에 다른 박막을 증착한 계, 다른 기판에 동일한 박막을 증착한 계 또는 동일한 기판과 박막에 증착조건을 달리한 계에서 정성적인 계면접합력의 비교로 사용되고 있다.

따라서, 본 실험에서는 TaN을 증착한 동일한 기판 위에 각각 Electroless plating, Sputtering,

Evaporation 방법으로 증착된 Cu 박막의 상대적인 접착성을 평가하기 위해 scratch test를 행하였으며, 먼저 임계하중을 알아보기 위해 A.E. 값을 측정후 그 값의 변화를 분석하였다.

Fig. 7은 각 시편의 load값에 대한 A.E.의 변화를 나타내고 있으며, 각 5회 측정후 A. E를 분석한 결과 critical load(임계하중)는 Fig. 7과 같이 Cu 박막의 증착방법에 따라 큰 차이를 보이지 않았다.

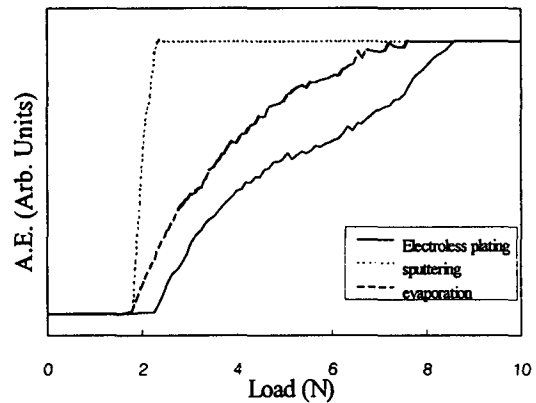


Fig. 7. A.E.(Acoustic Emission) of the scratch test.

Fig. 8과 9는 각각 광학 현미경과 SEM을 이용하여 scratch test 후 시편의 표면을 관찰한 결과를 나타내었다. Fig. 8은 팁이 지나간 자리를 scratch test 시작부터 박막이 팁에 의해 벗겨질 때까지 전체적으로 관찰한 모습을 나타내고 있다. 그림에서 하중이 가해지면서 팁이 지나간 시편 표면에 track이 뚜렷하게 나타나고 있으며, 마지막 부분에는 박막이 완전히 파괴된 것을 볼 수 있다. 이 중 팁이 지나간 자리를 좀더 자세하게 SEM으로 관찰하면 Fig. 9와 같은 crack을 볼 수 있으며, 이와 같은 crack은 표면의 scratch track을 따라서 연속적으로 나타났다.

SEM으로 scratch track을 따라 관찰한 결과 이러한 crack은 load를 약 6N 정도 가했을 때부터 나타나고 있으며, 이것은 load에 따른 마찰계수 값의 변화를 볼 때 load가 약 6N에 가까울 때 마찰계수가 증가하기 시작하는 결과와 일치하고 있다. 따라서, Cu 박막에 load를 점점 증가시키면 약 6N 부근에서는 scratch track을 따라 crack이 나타나고,

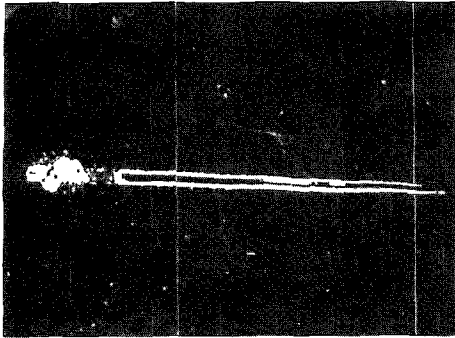


Fig. 8. Optical micrograph of the scratch track.

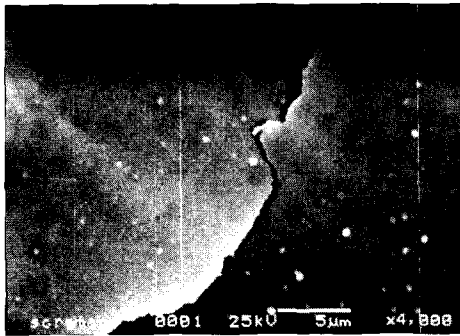
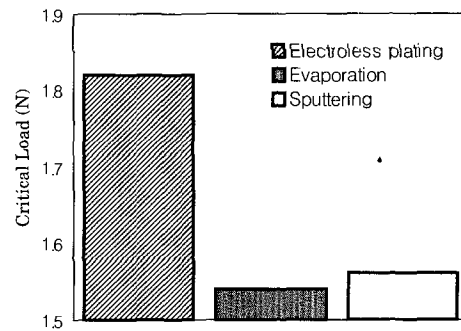


Fig. 9. SEM micrograph of crack on the scratch track.

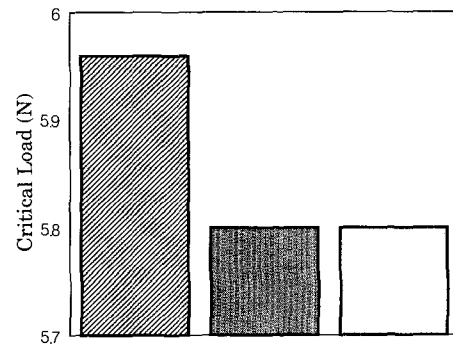
마찰계수가 증가하기 시작하며 Cu 박막과 substrate의 계면분리 현상이 일어나는 것으로 생각된다. 따라서, scratch track의 파면 관찰과 마찰계수가 증가하기 시작할 때의 load 값은 Electroless plating, Sputtering, Evaporation 각각 5.96N, 5.80N, 5.80N으로 분석되어 A.E. 변화로 분석한 경우와 마찬가지로 세 박막의 접착력에 큰 차이는 나타나지 않았다.

A.E.와 microscope 표면 관찰 결과를 이용하여 접착력 평가에 기준이 되는 critical load를 분석하여 Fig. 10에 정리하였다. 세 가지 Cu 박막 모두 먼저 A.E.에 의해 분석된 critical load가 약 1.5~2N 사이의 값을 갖고, 하중이 증가함에 따라 SEM 관찰결과 나타난 crack과 같은 기판과 Cu 박막의 분리 현상이 약 6N 부근에서 나타났다. 또한 마찰계수가 SEM 관찰결과와 마찬가지로 약 6N 부근에서 증가하기 시작하였다. 따라서, TaN 위에 Cu 박막의 경우 취성파괴가 일어나지 않고 초기에는 부분적으로 기판과 박막의 분리가 일어나기 시작하

다가 crack이 발생하면서 완전 분리가 진행되는 것으로 생각된다. 세가지 Cu 박막의 증착방법에 따른 접착특성을 비교해 볼 때 A.E. 분석결과와 광학 및 전자현미경 관찰 결과 세 박막의 TaN에 대한 접착력에 큰 차이는 없으나 Fig. 10에 나타난 바와 같이 무전해도금된 Cu 박막의 경우가 두가지 분석 방법에서 모두 sputtering이나 evaporation방법으로 증착된 Cu 박막 보다 우수한 특성을 나타내었다.



(a)



(b)

Fig. 10. Scratch test results for copper films deposited on TaN. (a) Critical load detected by acoustic emission, (b) Critical load detected by microscope.

#### 4. 결 론

Si위에 MOCVD 방법으로 TaN 박막을 증착시키고 그 위에 Cu를 무전해도금에 의하여 증착시켜 제작된 Cu/TaN/Si 시편에 대하여 열적 특성과 Cu박막의 접착성을 평가하였다. 무전해도금 Cu박

막의 열적 특성은 열처리온도에 따른 면저항 측정 결과에 의하여 H<sub>2</sub> 가스 분위기에서 600℃ 까지 안정하게 나타났으며, Ar 가스 분위기에서는 400℃ 이하에서 안정하게 나타났다. Cu 박막의 TaN 막에 대한 접착성을 평가한 결과 증착방법에 관계없이 접착성이 우수하게 나타나지는 않았다. 다만 무전해도금된 Cu 박막과 TaN 확산방지막 사이의 접착특성을 일반적인 방법에 의해 증착된 Cu 박막과 비교해 볼 때, 서로 유사한 접착력을 나타내었으며, 무전해도금된 Cu 박막의 경우가 sputtering이나 evaporation 방법에 의해 증착된 박막에 비해 상대적으로 양호한 접착성을 나타내었다.

#### 감사의 글

이 논문은 1998년도 서울시립대학교 학술연구 조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. S.P.Muraka, "Tungsten and Other Advanced Metals for VLSI Applications" 1990, p.179, edited by G.C.Smith and R. Blumenthal, Material Research Society Pittsburgh (1991).
2. P.Singer, "Interconnect Plans in the SIA /SEMATECH Roadmap. " Semiconductor International, 13(9), p.34, (1993).
3. Y.Shacham-Diamand, A.Dedhia, D.Hoffstetter, and W.G.Oldham, "Copper transport in thermal SiO<sub>2</sub>," J.Electrochem. Soc. 140, p. 2427, (1993).
4. Philip Catania, James P.Doyle, and Jerome J.Cuomo, "Low resistivity body-centered cubic tantalum thin films as diffusion barriers between copper and silicon", J.Vac. Sic. Technol., A10 (5), p.3318, (1992).
5. M.H.Tsai and S.C.Sun, "Metalorganic chemical vapor deposition of tantalum nitride by tertbutylimidotris(diethylamido) tantalum for advanced metallization", Appl. Phys. Lett. 67, p.1234, (1995).
6. M.H.Tsai, S.C.Sun, C.E.Tsai, S.H.Chuang and H.T.Chiu, "Composition of the diffusion barrier properties of chemical-vapor-deposited TaN and sputtered TaN between Cu and Si", J.Appl. Phys. 79(9), p.6932, (1996).
7. P.A.Steinmann, Y.Tardy and H.E.Hintermann, "Adhesion testing by the scratch test method: The influence of intrinsic and extrinsic parameters on critical load", Thin Solid Films, 154, p.333, (1987).