

알칼리탈지 용액에서의 구리 Seed 층의 전처리 효과

이연승^a · 김성수^b · 나사균^{c*}

^a한밭대학교 정보통신공학전공, 대전 305-719

^b목원대학교 기술마케팅학과, 대전 302-729

^c한밭대학교 재료공학과, 대전 305-719

(2011년 11월 1일 받음, 2011년 11월 23일 수정, 2011년 11월 28일 확정)

Sputter 방식으로 증착된 구리 seed 층(구리 seed/Ti/Si) 위에 형성된 오염물 제거과정을 이해하기 위하여, 강력한 계면 활성 능력을 가진 알칼리 탈지제 Metex TS-40A 용액을 사용하여 담금(dipping) 시간에 따른 구리 seed 층 표면의 변화형상 및 변화상태를 조사분석하였다. Field emission scanning electron microscope을 이용하여 TS-40A 용액에 전처리 후 구리 seed 표면 형상이 grain이 명확히 보일 정도로 변화하는 것을 관찰하였고, X-ray photoelectron spectroscopy를 이용하여 표면 처리된 Cu seed 표면의 화학구조 및 불순물 상태를 조사하였다. TS-40 용액에서의 dipping 시간 변화에 따른 효과는 거의 없었다. TS-40A 용액에 전처리한 후, 구리 seed 층 표면위의 많은 탄소성분이 제거되었고, 약간의 산소가 제거되었으며, O=C 및 Cu(OH)₂에 해당되는 피크들이 감소되는 것이 관측되었다. 하지만 표면에서 불순물 Si이 silicate 상태로 검출되었다. TS-40A 용액에 포함되어 있는 silicate 성분이 구리 seed 층과 반응하여 이 silicate 불순물이 구리 seed 표면에 형성된 것으로 보여진다. 알칼리 탈지제 Metex TS-40A 용액을 사용한 전처리 과정을 통해, 구리 seed 표면 위의 O=C 및 Cu(OH)₂ 등의 제거에는 탁월한 효과를 보였으나, 불순물 silicate가 형성되었으므로 이 알칼리 탈지제를 사용한다면, 이후에 산세정 및 다른 세정과정을 거쳐 표면에 존재하는 silicate를 제거할 필요성이 있다.

주제어 : 구리 오염물, 알칼리탈지제, X-ray photoelectron spectroscopy

I. 서 론

IT산업의 급속한 발달로 모바일 제품과 반도체 및 IC 패키지 등의 전자제품의 소형화, 경량화 및 고성능화되어 가고 있다. 이에 복합적인 기능이 끝없이 요구되고 부품의 고집적화와 정보전달 속도의 증가에 대한 요구가 더욱더 가속화되고 있다. 따라서 반도체 공정에서 단위소자의 고속화를 구현하기 위한 금속배선공정에 사용되는 금속재료가 최근에 최소선폭을 갖는 디바이스에서는 구리 배선재료로 전환하고, 향후에는 모든 디바이스가 구리를 주요 배선재료로 사용할 것으로 예측되고 있다. 이러한 구리 배선재료의 도입은 미세화와 박막화라는 관점에서 습식방법임에도 불구하고 전기도금 방법이 반도체 구리 배선공정에 적용되는 획기적인 변화를 이끌어냈다. 이에 전기도금 방법으로 생산된 구리박막에 대한 요구사항이 증가되고 있다 [1-6].

반도체 전기도금을 실행하기 위해서는 시료 표면에 전자가 이동할 수 있도록 하는 얇은 씨앗층(seed layer) 형성이

선행되어야 한다. 이렇게 형성된 seed 층의 표면에서 구리이온의 제공원인 황산구리용액과 반응하여 환원과정을 거쳐 그 seed 층 위에 형성되는 구리박막의 형성을 도와준다. 이때 seed 층 표면의 상태가 용액과의 반응 및 물질 전달의 불균일을 초래할 수 있어, 깨끗하고 균일한 표면을 가진 seed 층이 요구된다.

반도체 소자 공정 중 시료 표면 위에 형성되는 오염물은 파티클, 유기오염물, 금속 불순물 그리고 자연 산화막으로 나눌 수 있다. 구리 표면에 생성되는 부식생성물의 종류에는 CuO, Cu₂O, Cu(OH)₂, CuCO₃ · Cu(OH)₂와 같은 생성물들이 있다. 이러한 부식생성물이 구리 seed 층 표면에 형성되면 성장된 구리박막의 특성을 저하시키게 된다. 이러한 다양한 오염물들을 제거하기 위해서 여러 가지 세정용액을 이용한 습식세정공정에 대한 연구가 보고되고 있다 [7-9].

구리막을 다루는 산업현장에서는 일반적으로 표면의 오염물을 제거하기 위하여 전처리 과정으로 알칼리탈지(alkali degreasing) 처리 후 산처리 과정을 거치는 process

* [전자우편] skrha@hanbat.ac.kr

를 시행하고 있다. 알칼리탈지의 사용은 소재표면에 부착된 유기류의 오염 제거에 유용하고, 산처리 공정은 표면의 산화물 제거에 탁월한 것으로 알려져 있다. 따라서, 깨끗하고 균일한 seed 층 형성을 위한 전처리 및 에칭 조건들이 중요하게 되었다.

메텍스 TS-40A (Metex TS-40A)는 강력한 계면 활성화 능력을 가진 약알칼리 금속 탈지제로서, sodium meta-silicate 성분을 약 30~40 wt% 포함하고 있다 [10]. 이 제품은 알루미늄 작업 시 표면 손상을 주지 않는(non-etch) 침적 탈지제이며, 특히, 구리, 황동, 아연, 납, 철 등의 금속에 매우 효과적으로 알려져 있다. 특히, 도금하고자 하는 표면의 small hole에 젖음성(wetting)을 줌으로써 후속 약품처리가 가능하도록 이러한 계면활성제를 이용하고 있다. 전기도금방법을 채택한 일부 산업현장에서는 PCB (printed circuit board) 및 TSV (Through-Silicon vias) 공정 등 구리 도금공정으로 변화하여 오면서, 알루미늄 작업에서 탁월한 효과를 보였던 계면활성제를 구리 seed 층의 전처리 과정에서도 사용하고 있다. 하지만 아직까지 이 메텍스 TS-40A 계면활성제가 구리표면에 미치는 영향에 대한 조사 및 연구결과가 거의 보고된바 없다. 본 연구에서는 이 메텍스 TS-40A 계면활성제가 구리 seed 층에 미치는 영향에 대해 조사 분석하였다.

II. 실험방법

약알카리 탈지제 Metex TS-40A (MacDermid, Inc.) 용액에서의 담금(dipping) 시간에 따른 구리 seed 층의 표

면 변화를 살펴보기 위해 다음과 같은 실험을 실시하였다. 스퍼터링(sputtering) 방법으로 형성된 구리웨이퍼(Cu/Ti/Si)를 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 크기로 절단하여 시료를 준비하였다. 시편에 생성된, 유기오염물 등을 제거하기 위해 DI water와 계면활성제(TS-40A)의 비율이 100 : 6으로 희석된 계면활성액을 제작하여 사용하였다. 이 계면활성 용액에 일정시간 담근 후, 꺼내어 100 mL DI water 속에서 20 초 씩 세 번의 세척과정을 거치고 고순도 질소를 이용하여 건조시켰다. 시료 표면의 형상(morphology)변화를 관찰하기 위하여 전계방출주사현미경(FE-SEM: field emission scanning electron microscopy: Hitachi, Model S-2500C)을 이용하였고, 표면의 산화상태 및 부식생성물의 화학상태를 확인하기 위하여 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy; PHI VersaProbe XPS Microprobe)를 사용하였다. 사용된 X-선원은 단색화된(monochromatized) Al K α (1486.6 eV)였으며, 얻어진 스펙트럼의 결합에너지(binding energy)는 932.6 eV의 Cu 2p $_{3/2}$ 피크(peak)로 보정되어졌다. 본 실험에서는 시료의 표면의 손상을 피하기 위해 Ar $^+$ 이온에 의한 표면처리 없이 XPS 측정이 수행되어졌다.

III. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 TS-40A 용액에 전처리되기 전과 후에 대한 구리 seed 층 표면의 SEM 사진을 보여주고 있다. TS-40A 용액에 60초 동안 담근 후 세정된 구리 seed 층의 표면형상(Fig. 1b)에서 전처리되지 않은 경우(Fig. 1a)보다 그레

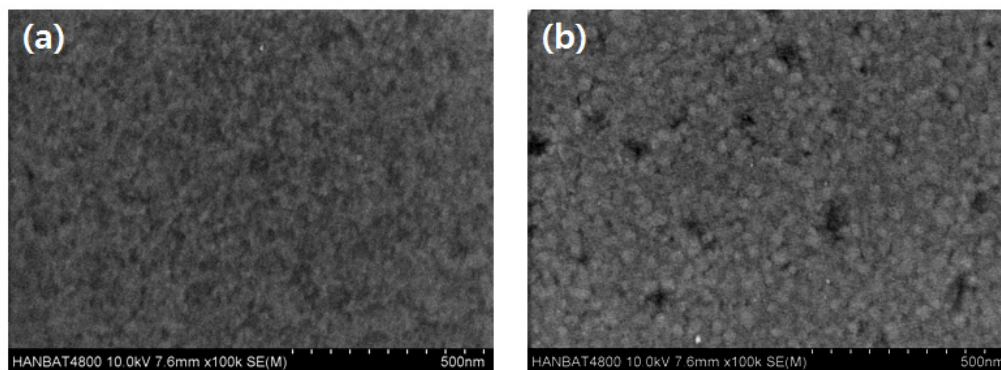


Figure 1. FE-SEM images of Cu seed surface. (a) Non-pretreatment and (b) after pretreatment of TS-40A solution for 60 s.

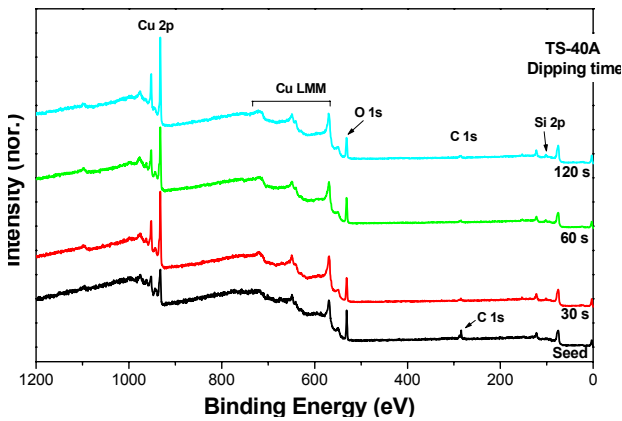


Figure 2. XPS survey spectra of Cu seed surfaces according to dipping time in TS-40A solution.

인(grain)이 좀더 분명하게 드러나고 있는 것을 볼 수 있다. SEM 사진을 통해서 TS-40A 용액이 구리 seed 층의 표면을 변화시킨 것을 알 수 있었다.

이렇게 변화된 구리 seed 층 표면에 존재하는 성분을 분석하기 위하여 Fig. 2와 같은 survey XPS 스펙트럼을 얻었다. Fig. 2에서 보이는 바와 같이 전처리 전의 구리 seed 표면에는 구리(Cu 2p), 산소(O 1s), 그리고 탄소(C 1s) 피크가 존재하고 있다. TS-40A 용액에 30초만 담구어도 탄소 피크는 급격히 줄어들고, TS-40A 용액속에 담금시간을 증가함에 따라 산소 피크의 세기가 조금씩 줄어들면서 구리 피크의 세기가 보다 증가하는 것을 볼 수 있다. TS-40A 용액에 대한 전처리 과정을 통해 상당량의 탄소가 감소하고 소량의 산소가 제거되는 것으로 보였으나, TS-40A 용액에 30초 동안만 전처리되어도 구리 seed 표면층에 Si 성분이 검출이 되었다. 전처리 전의 구리 seed 층에는 전혀 존재하지 않았던 성분이다.

각 성분별 화학구조 및 상태와 함께 TS-40A 용액속에 dipping time에 따르는 변화를 관측하기 위하여 C1s, Cu 2p, O 1s, 그리고 Si 2p 스펙트럼을 조사 분석하였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 dipping 후에 탄소(C 1s) 피크는 세기가 감소하였고, 산소(O 1s) 피크의 세기는 감소하였고 1개의 피크가 2개의 피크로 변화하였다. 하지만 dipping 시간의 변화에 대해 이들 스펙트럼의 변화는 거의 없었다. O 1s 스펙트럼에서 피크 “a”는 Cu₂O (530.4 eV)에 의해서 발생되고, 피크 “b”는 Cu(OH)₂ (532.3 eV)와 O=C (531.7 eV)로부터 발생된다 [11-13]. 계면활성제 용액 속에 dipping에 따른 피크의 변화를 관찰하여 보면 피크 “a”의 세

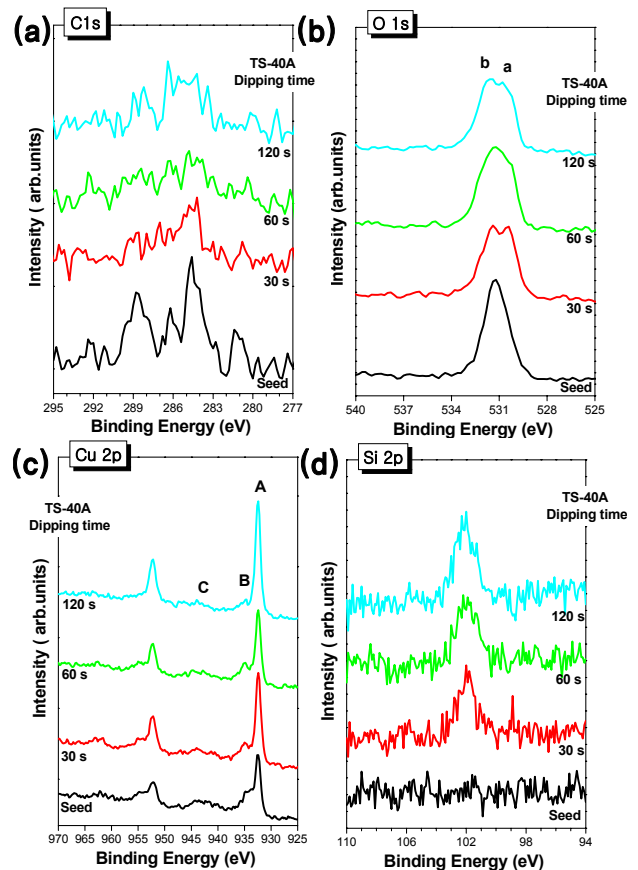


Figure 3. XPS (a) C1s, (b) O 1s, (c) Cu 2p, and (d) Si 2p spectra of Cu seed surfaces according to dipping time in TS-40A solution.

기는 거의 변화하지 않고 피크 “b”가 감소함으로써 2개의 피크로 분리되어 보이는 것으로 생각되어진다. 이러한 결과는 구리 seed 층 위의 O=C와 Cu(OH)₂가 계면활성제 TS-40A에 의해 제거되었다는 것을 의미한다. Cu 2p 스펙트럼을 보면, 주피크인 A피크는 증가하였고, B 피크는 급격히 감소하고 C 피크도 감소하였다. 결합에너지 932.6 eV의 A 피크는 구리 및 산화구리(metallic Cu와 Cu₂O) 성분에 의한 피크이며, B 피크는 CuO (933.6 eV) 및 Cu(OH)₂ (~935 eV) 성분으로부터 발생하며, 일반적으로 CuO 성분이 많을 때 위성피크인 C도 증가한다 [11-13]. 그러나 전처리 과정을 거치지 않은 seed wafer 표면에 없던 Si 성분이, TS-40A 용액에 dipping 하면서 이 Si 성분이 검출되었지만, dipping 시간이 증가하여도 검출된 Si 피크의 세기가 그다지 변화하지는 않았다. 즉, dipping 시간과 상관없이 표면에 일정양의 Si이 검출되는 것을 의미한다. 전반적으로 모든 표면의 화학구조 및 상태가 dipping 시간에 거의

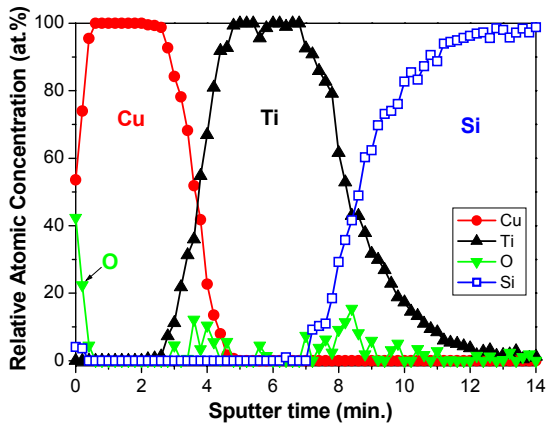


Figure 4. XPS depth profile of sample after pretreatment in TS-40A solution for 60 s.

영향을 받지 않은 것을 확인할 수 있었다.

상온에서 TS-40A 용액에 60초 동안 dipping되고 rinse 된 시료에 대해 depth profiling을 실시하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 구리, 티타늄, 그리고 기판인 실리콘 층이 보였다. 그러나 표면의 얇은 층에 Si 성분이 검출되었다. 하지만 sputtering에 의해 바로 이 Si 성분은 사라졌다. 그리고 오염원인 산소는 표면에 가장 많이 존재하고 주로 계면에서 검출되었다. 측정된 Cu 성분은 Cu 2p_{3/2} 피크로부터 얻어졌으며, 앞의 Fig. 3의 Cu 2p 스펙트럼에서 보이는 것과 같이 표면에서는 산소와 반응한 Cu와 metallic Cu로부터 얻어진 Cu를 모두 고려한 Cu의 at%로 하였다. Depth profiling을 위해 Ar⁺ 이온으로 sputtering 시간을 늘려감에 따라 산소 및 Si 피크가 급격히 감소하여 사라지면서, Cu 2p_{3/2} 피크에서 산소와의 반응에 의한 피크들(Fig. 3의 Cu 2p 스펙트럼에서 보이는 B와 C 피크들) 역시 사라졌고, metallic Cu 2p 피크만 관측되면서 그 세기가 증가하였다(본 논문에서는 그림으로 보여지는 않았음). 표면에서 검출된 Si의 피크를 자세히 조사하여보았다. Fig. 5(a)에서 보이는 바와 같이 2 kV의 Ar⁺ 이온으로 0.4분만 sputter하여도 Si 피크는 사라졌다. 그리고 Si 피크의 102.2 eV에 위치하고 있어 SiO₂ (103.2 eV) 상도 아닌 silicate에 해당되는 상으로 존재하는 것을 알 수 있었다. 상대조성비로 보았을 때 표면에 검출된 Si의 조성비는 약 4 at.% 정도 되었다(Fig. 5b). 이 검출된 Si 성분이 40 nm 아래 있는 기판으로부터 나온다는 것은 불가능하다. 이 Metex TS-40A 계면활성제는 sodium metasilicate 성분을 약 30~40 wt% 포함하고 있다 [10]. 이 계면활성제에 포함되어 있는 silicate

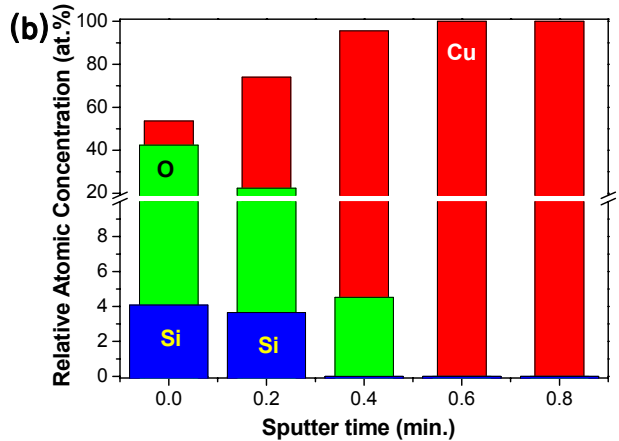
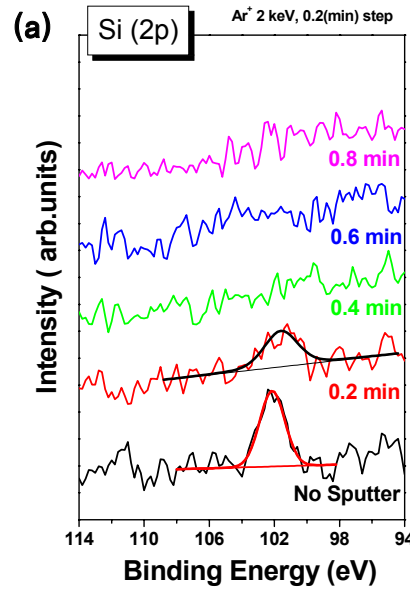


Figure 5. XPS (a) Si 2p spectra and (b) relative atomic concentration as a function of 2 kV Ar⁺ ion sputter time in sample pretreated in TS-40A solution for 60 s.

성분이 구리 seed 표면과 반응하여 오히려 silicate성분으로 흡착되고 있는 것으로 판단되어진다.

결과적으로 TS-40A를 이용한 전처리과정은 탄소와 일부 산소를 제거하여 구리 seed 층 표면의 grain 형상을 명확하게 보여주도록 세정이 되지만, 구리 seed 표면에 silicate를 형성함으로써 다른 문제를 야기할 수 있다. 따라서 TS-40A 전처리 후에 필수적으로 산처리 과정을 거쳐 이들 silicate도 제거할 필요성이 있다.

IV. 결 론

구리막을 다루는 산업현장에서는 일반적으로 표면의 오염물을 제거하기 위하여 전처리 과정으로 알칼리탈지 용액을 사용한다. 현재 산업현장에서 다양한 계면활성제들이 사용되고 있으며, 그 중 메텍스 TS-40A (Metex TS-40A)는 강력한 계면 활성 능력을 가진 약알칼리 금속 탈지제로서 많이 사용되고 있다. 본 연구에서는 이 TS-40A 계면활성제 용액에서의 담금(dipping) 시간에 따른 구리 seed 층의 표면 변화를 살펴보았다.

계면활성제 TS-40A dipping 후, grain이 보다 명확히 들어나는 것을 SEM 사진을 통하여 관찰하였고, XPS 결과를 통하여 상당량의 탄소제거와 함께, 구리 seed 표면 위의 오염물인 C=O와 Cu(OH)₂와 같은 성분들이 제거되는 것을 알 수 있었다. TS-40 용액에서의 dipping 시간 변화에 따른 효과는 거의 없었다. 하지만 이 계면활성제와 구리 seed의 표면이 반응하여 silicate를 형성하는 것이 확인되었다. 이는 고순도의 깨끗한 구리표면을 얻고자 하는 목적과 맞지 않은 것이다.

약알칼리 탈지제 Metex TS-40A 용액을 사용한 전처리 과정을 통해, 구리 seed 표면위의 O=C 및 Cu(OH)₂ 등의 제거에는 탁월한 효과를 보였으나, 불순물 silicate가 형성되었으므로 이 알칼리 탈지제를 사용한다면, 이후에 산세정 및 다른 세정과정을 거쳐 표면에 존재하는 silicate를 제거할 필요성이 있다.

감사의 글

본 연구는 2010년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 기초연구사업임.

참고문헌

- [1] H. H. Law, R. Roy, D. Korssives, T. C. Wu, and D. D. Bacon. *IEEE*, **1**, 363 (1994).
- [2] O. J. Kwon, S. K. Cho, and J. J. Kim, *Korean Chem. Eng. Res.* **47**, 141 (2009).
- [3] Y. K. Lee and T. J. O'keefe, *JOM*, April, 40 (2002).
- [4] T. G. Woo, I. S. Park, and K. W. Seol, *Kor. J. Mater. Res.* **17**, 56 (2007).
- [5] Y. Song, J. H. Seo, Y. S. Lee, and S. K. Rha, *Kor. J. Mater. Res.* **19**, 344 (2009).
- [6] Y. Song, J. H. Seo, Y. S. Lee, Y. H. Ryu, K. Hong, and S. K. Rha, *J. Korean Phys. Soc.* **54**, 1141 (2009).
- [7] J. J. Kim and S. K. Kim, *Appl. Surf. Sci.* **183**, 311 (2001).
- [8] Y. J. Kang, M. E. Hong, and D. H. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.* **20**, 172 (2009).
- [9] W. Seo, J. H. Park, J. Y. Lee, M. K. Cho, and G. S. Kim, *J. Microelect. Pack. Soc.* **16**, 45 (2009).
- [10] "Material safety data sheet" (1999 MacDermid Incorporated 203-575-5700)
- [11] B. Pelissier, A. Beaurain, H. Fontaine, A. Danel, and O. Joubert, *Microelectronic Engineering* **86**, 1013 (2009).
- [12] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* (Physical Electronics Inc., USA, 1995).
- [13] S. -B. Jung, H. -H. Park, and H. Kim, *Thin Solid Films* **447-448**, 575 (2004).

Effects of Pretreatment of Alkali-degreasing Solution for Cu Seed Layer

Youn-Seoung Lee^a, Sung Soo Kim^b, and Sa-Kyun Rha^{c*}

^a*Department of Information Communication Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719*

^b*Department of Techno-marketing, Mokwon University, Daejeon 302-729*

^c*Department of Materials Science and Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719*

(Received November 1, 2011, Revised November 23, 2011, Accepted November 28, 2011)

In order to understand a process of contaminants removal on surface of Cu seed layer (Cu seed/Ti/Si) by sputter deposition, we investigated the changed morphology and states of Cu seed surface after pretreatment in alkali degreasing Metex TS-40A solution according to dipping time. After TS-40A pretreatment, the surface morphology with clearer grains was observed by Field emission scanning electron microscope and the changed surface chemical states and impurities on surface of samples were checked by X-ray photoelectron spectroscopy. Dipping time in TS-40A solution had very little effect on surface of Cu seed layer. After pretreatment, much carbons and little oxygens on surface of Cu seed were eliminated and the decrease of peaks corresponded to O=C and Cu(OH)₂ was estimated. However, Si content (=silicate) was detected on sample surface. We think that the silicate impurity forms on Cu seed by chemical reaction of TS-40A solution included silicate component. By pretreatment of alkali degreasing Metex TS-40A solution, it showed an excellent effect in removal of O=C and Cu(OH)₂ on Cu seed layer, but the silicate was formed on surface of Cu seed. Therefore, another cleaning process such as acid cleaning is required for removal of this silicate in use of this alkali degreasing.

Keywords : Cu contaminants, Alkali degreasing, X-ray photoelectron spectroscopy

* [E-mail] skrha@hanbat.ac.kr