

텅스텐 기판 위에 구리 무전해 도금에 대한 연구

김영순 · 신지호* · 김형일 · 조종희 · 서형기 · 김길성 · 신형식†

전북대학교 화학공학부
561-756 전북 전주시 덕진구 덕진동 1가 664-14
*민족사관고등학교
225-823 강원도 횡성군 안흥면 소사리 1334
(2004년 12월 27일 접수, 2005년 4월 15일 채택)

A Study of Copper Electroless Deposition on Tungsten Substrate

Young-Soon Kim, Jiho Shin*, Hyung-Il Kim, Joong-Hee Cho, Hyung-Ki Seo, Gil-Sung Kim and Hyung-Shik Shin†

School of Chemical Engineering, Chonbuk National University,
664-14 Dukjin-dong 1 Ga, Duckjin-gu, Jeonbuk 561-756, Korea

*Korean Minjok Leaders Academy, 1334 Sosa-ree, Anheung-myun, Hoengsung-gun, Kangwon-do 225-823, Korea
(Received 27 December 2004; Accepted 15 April 2005)

요 약

무전해 도금 용액을 이용하여 구리를 직접 텅스텐(Tungsten, W) 기판 위에 도금하였다. 도금 용액의 농도는 각각 CuSO_4 7.615 g/L, EDTA 10.258 g/L, glyoxylic acid 7 g/L로 하였다. 도금 용액의 pH는 11.0에서 12.8까지 변화시켰으며, 용액의 온도는 60°C로 유지하였다. 도금된 필름의 특성을 조사하기 위하여 X선 회절분석기, 전계 방출 주사 전자 현미경, 주사형 원자력 현미경, X선 광전자 분석기 및 Rutherford backscattering spectroscopy(RBS)를 사용하였다. 구리 도금을 위한 가장 좋은 pH 조건은 11.8이었다. 이 용액에서 10분 동안 도금한 경우 둥근 모양의 구리 입자가 균일하게 도금되었으며, 불순물 peak이 없는 순수 구리 peak이었고, 균평균 제곱 표면 거칠기는 약 11 nm가 되었다. 또한, pH 11.8에서 12분 동안 도금한 필름의 두께는 140 nm이었고 도금속도는 약 12 nm/min였다. 무전해 도금 용액의 pH를 12.8로 증가시키면 도금된 구리 필름은 Cu peak 이외에 불순물 peak인 Cu_2O 가 나타나고 구리 입자 모양도 기다란 직사각형 모양으로 변화하였다. 순수 구리의 도금을 위해서는 도금 용액에서 적당한 pH를 유지하여야 한다. 도금된 구리의 농도는 RBS로 측정된 결과 99 atom%였다. 또한, Cu/W 필름은 전기 도금하는 동안 합금 형태를 이루기 때문에 접착성도 좋았다.

Abstract – Copper was plated on the tungsten substrate by use of a direct copper electroless plating. The optimum deposition conditions were found to be with a concentration of CuSO_4 7.615 g/L, EDTA of 10.258 g/L, and glyoxylic acid of 7 g/L, respectively. The solution temperature was maintained at 60°C. The pH was varied from 11.0 to 12.8. After the deposition, the properties of the copper film were investigated with X-ray diffractometer (XRD), Field emission secondary electron microscope (FESEM), Atomic force microscope (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), and Rutherford backscattering spectroscopy (RBS). The best deposition condition was founded to be the solution pH of 11.8. In the case of 10 min deposition at the pH of 11.8, the grain shape was spherical, Cu phase was pure without impurity peak (Cu_2O peak), and the surface root mean square roughness was about 11 nm. The thickness of the film turned out to be 140 nm after deposition for 12 min and the deposition rate was found to be about 12 nm/min. Increase in pH induced a formation of Cu_2O phase with a long rectangular grain shape. The pH control seems to play an important role for the orientation of Cu in electroless deposition. The deposited copper concentration was 99 atomic percent according to RBS. The resulting Cu/W film yielded a good adhesive strength, because Cu/W alloy forms during electroless deposition.

Key words: Copper Electroless Deposition, Tungsten, Glyoxylic Acid

1. 서 론

반도체 기술을 위한 국제적인 로드맵(ITRS, international technology roadmap for semiconductor[1])에 따르면, 선포 22 nm와 45 nm 급

의 ULSI(ultra-large scale integrated) 소자에서는 현재의 배선 재료인 알루미늄이 낮은 전기저항과 높은 전자이동성을 갖는 구리로 대체되어야 하며, 따라서 구리 증착에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적인 구리 증착기술인 PVD(physical vapor deposition)나 CVD(chemical vapor deposition) 방법으로는 나노 크기 반도체 소자에 구리를 증착시키기 어렵다.

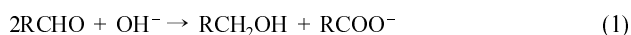
†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: hsshin@chonbuk.ac.kr

이에 IBM의 Andricacos[2]는 1999년 구리 증착에 관한 전해 도금 및 무전해 도금을 소개하였고, 이 방법이 고종횡비(high aspect ratio)를 갖는 수 nm 크기의 pattern이나 hole에 흠(void)이나 틈(seam)을 갖지 않는(super-filling) bottom-up 기술로 구리를 채울(fill-up) 수 있다고 보고하였다.

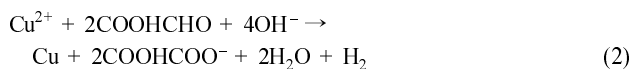
이러한 구리의 무전해 도금은 electronics packaging 산업에서 오래 전부터 사용되어 왔다. 왜냐하면, 300 mm wafer에 선택적으로 도금할 수 있고, 균일한 증착이 용이하기 때문이다. 일반적으로 무전해 도금을 할 때 사용하는 환원제는 포름알데히드(HCHO, formaldehyde)이다. 하지만 포름알데히드는 분자량이 낮아 휘발성이 강하고 유독하므로, Honma와 Shacham-Diamand는 무독성의 환경친화적인 대체물로 glyoxylic acid를 사용할 것을 제안한 바 있다[3-4].

무전해 도금에 사용되는 환원제인 포름알데히드는 Cannizzaro 반응을 일으킨다. Cannizzaro 반응은 강염기 존재 하에서 aldehyde의 자동 산화-환원 반응을 말한다. Carbonyl group에 인접한 탄소원자(α -탄소원자)에 수소원자를 가지는 aldehyde는 강염기 존재 하에서 자동 산화-환원반응이 일어나기 전에 aldol 축합반응을 일으킨다. 그러나 α -탄소원자에 수소를 가지지 않는 aldehyde는 강염기 존재 하에서 자동 산화-환원반응을 일으키는데 이 반응을 Cannizzaro 반응이라고 한다. 반응은 carbonyl group을 친핵체가 공격함으로써 시작된다. Cannizzaro가 benzaldehyde가 강염기 존재 하에서 반응할 때, benzoic acid 염과 benzyl alcohol이 생성하는 것을 처음 확인하였기 때문에 Cannizzaro 반응이라고 명명하였다. 이는 같은 화합물에서 산화와 환원이 함께 일어난다는 점이 특징적이며, 같은 물질로부터 2종의 다른 생성물을 얻는 불균화(不均化)반응의 하나로 α -탄소상에 수소가 없는 방향족알데히드 또는 포름알데히드 등에서 볼 수 있다.

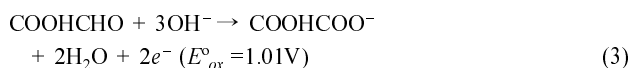
즉, 아래 반응식 (1)에서 알데히드 한 분자는 산으로 산화되고, 다른 한 분자는 1차 알코올로 스스로 환원된다. 이것은 알데히드 한 분자의 산화와 다른 한 분자의 환원이 동시에 일어나 산과 알코올을 형성하는 결과를 가져온다. 일반적인 예로 benzaldehyde, formaldehyde 그리고 glyoxylic acid가 있다.



포름알데히드가 구리 무전해 도금에서 일반적인 환원제로 사용되어 왔으나, Shacham-Diamand는 환원제로 포름알데히드 대신 glyoxylic acid를 사용하여 고집적화에 구리를 도금하였다. 다음은 glyoxylic acid를 환원제로 사용한 도금 용액에서의 반응을 나타낸 식이다[5-6].



다음의 두 단계는 전기화학적인 mechanism에 의해 설명될 수 있다. 양극에서 glyoxylic acid의 산화가 아래 식 (3)과 같이 일어난다.



또한, 음극에서는 식 (4)와 같이 Cu 이온의 환원이 동시에 일어난다. ($E_{red}^\circ = 0.337\text{ V}$)



이렇게 생성된 구리는 산화되지 않는 Pt, Ag, Au 및 Pd 등의 촉매층 위에 도금된다[7]. 하지만 텅스텐의 경우 Pourbaix[8]에 의하

면 강염기하에서 공기 중에 산화된 산화층(WO_2 또는 WO_3)이 WO_4^{2-} 이온을 형성하여 구리 도금이 이루어 질 수 있다고 보고한 바 있다[9]. 본 연구에서는 구리 무전해 도금 용액을 사용하여 촉매 없이 구리를 텅스텐 위에 직접 도금하여 그 특성을 조사하였다.

2. 실험

도금 용액에 사용한 시약으로는 구리 원료인 황산구리($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), chelating agent로는 ethylenediamine-tetraacetic acid(EDTA, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_8\text{N}_2$), 환원제로는 glyoxylic acid(COOHCHO)를 사용하였다. 이러한 원료 물질 이외에 첨가제로 유연성과 안전성을 증가시키기 위하여 polyethylene glycol과 2,2-dipyridine를 넣었다. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 는 7.615 g/L, EDTA는 10.258 g/L, Glyoxylic acid는 7 g/L의 농도로 하였다. 도금 용액의 pH는 6N(Alfa aesar)의 순도의 tetramethylammonium hydroxide(TMAH)를 첨가하여 11.0에서 12.8까지 변화시켰다. 이때 용액의 온도는 60°C 로 유지하였다. 텅스텐 기판은 실온에서 10분 동안 99%순도의 아세톤에서 초음파로 세척한 후 증류수로 rinse하였다. pH 측정은 상온에서 행하였다.

X-ray diffractometer(XRD)는 30 kV, 20 mA에서 $\text{Cu } K\alpha(\lambda = 1.540562\text{\AA})$ 방사선을 사용하였고, scan 속도는 Bragg 각도 범위 $32-60^\circ$ 에서 $5^\circ/\text{min}$ 으로 하였다. 시편의 미세 구조는 field emission scanning electron microscope (FESEM, JEOL JSM-6330F)로 조사되었다. 시편의 표면형태는 atomic force microscope(AFM, Nanoscope IIIa, Digital Instruments/Veeco)로 360 kHz의 공명주파수로 tapping mode에서 조사되었으며, reflex coating(detector side : Al-coating)된 실리콘cantilever sensor를 사용하여 측정하였다. 이것은 10 nm 이하의 곡률 반경을 제공한다. AFM 측정은 공기 중의 실온에서 측정되었다. 표면의 화학결합 상태를 조사하기 위하여 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 사용하였다. XPS 챔버의 base 압력은 $3-4 \times 10^{-9}$ torr였으며 X-ray source로는 $\text{Mg } K\alpha(1253.6\text{ eV})$ 를 사용하였다. 또한 시편은 4.0 MeV Dynamitron 가속장치가 부착된 Rutherford Back Scattering spectroscopy(RBS)로 두께와 순도를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

텅스텐 위에 도금된 구리 박막의 구조를 XRD로 분석하였으며 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)는 텅스텐 기판에 대한 XRD pattern이고 Fig. 2(b)는 pH가 11.8 용액에서 10분 동안 도금한 구리 박막의 XRD peak이다. Fig. 1(a)는 Novellus사에서 DC-sputtering으로 증착한 텅스텐 기판으로 40.25° 에서 W(100) peak와 58.28° 에서 W(200) peak가 나타나는 JCPDS card no.4-806으로 cubic 구조의 격자상수가 3.153\AA 인 기판임을 확인할 수 있었다. Fig. 1(b)는 텅스텐 기판 위에 구리를 도금한 것으로 43.30° 에서 Cu(111) peak와 50.44° 에서 Cu(200) peak가 나타나는 JCPDS card no. 4-836으로 cubic 구조의 격자상수가 3.602\AA 인 구리가 도금되었음을 알 수 있다. 이때 Cu peak의 강도비율[I(111)/I(200)]은 2.6이었고, Cu(111)의 FWHM은 0.21이었다. 무전해 도금의 결과 구리는 card no.4-836의 강도비율 2.18보다 높은 강도비율이며, 이것에 대한 유사한 결과로서 Wang 등[6]이 보고한 TaN 위에 무전해 도금한 구리 박막의 강도비율[I(111)/I(200)]이 2.8이었고, Cu(111) peak의 FWHM이 0.26

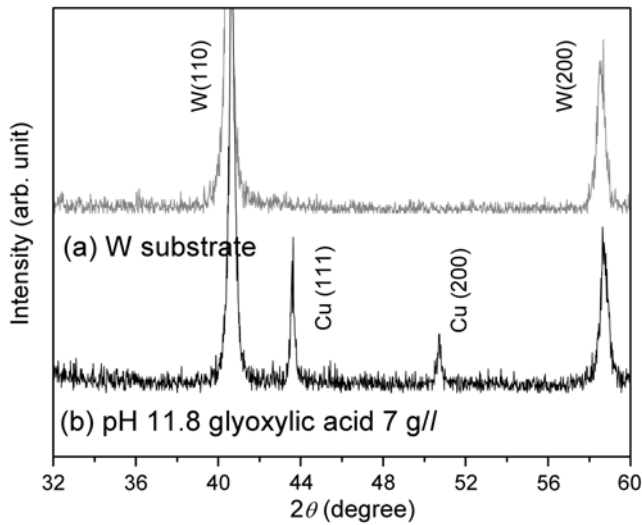


Fig. 1. X-ray diffraction of the W substrate and the Cu film deposited by electroless solution of pH 11.8, glyoxylic acid 7 g/l, 60°C, 10 min.

이었다. Kennedy와 Minten[10]과 Young 등[11]은 이렇게 Cu(111) 방향으로 구리가 도금되는 이유를 구리의 도금 메커니즘 때문이라고 보고하였다.

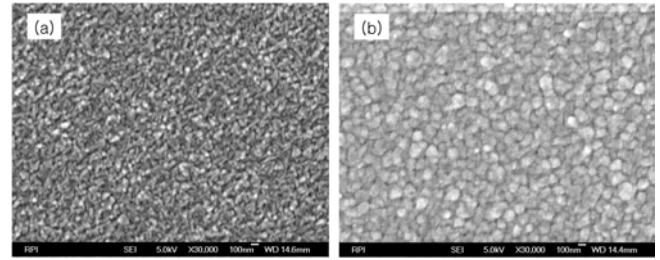


Fig. 2. Plane view FESEM images of the W substrate and the Cu film deposited by electroless solution of pH 11.8, glyoxylic acid 7 g/l, 60°C, 10 min.

Fig. 2는 Fig. 1에서와 같은 조건의 텅스텐 기판(Fig. 2(a))과 구리 박막(Fig. 2(b))의 plane-view FESEM 결과이다. Fig. 2(a)에서 텅스텐의 입자모양은 긴 막대 형상으로 가로길이가 100 nm 세로길이가 10 nm 인 입자크기를 보여주고 있다. 이와는 달리 구리 무전해 도금을 한 경우의 Fig. 2(b)에서는 입자가 뭉쳐져 있고 그 결과 구형의 입자가 형성되어 있으며 크기는 수 nm에서 100 nm를 보여주고 있다.

Fig. 3은 Fig. 1에서와 같은 조건의 텅스텐 기판(Fig. 3(a))과 구리 박막(Fig. 3(b))의 AFM 이미지와 Section analysis이다. 텅스텐의 경우 Fig. 3(a)에서 RMS 표면 거칠기(Root mean square(RMS) roughness)는 2 nm였으며, Fig. 3(b)에서 무전해 도금한 구리의 RMS 표면 거

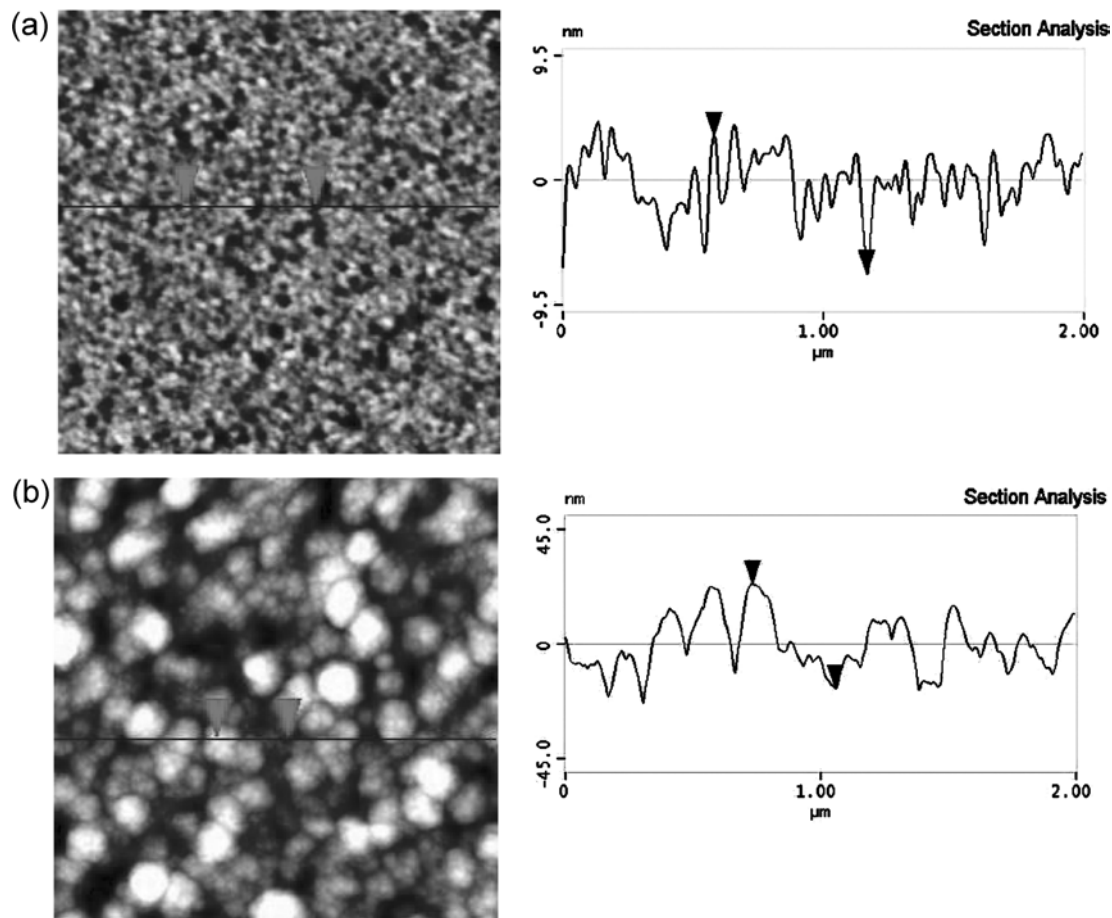


Fig. 3. AFM images of the W substrate and the Cu film deposited by electroless solution of pH 11.8, glyoxylic acid 7 g/l, 60°C, 10 min.

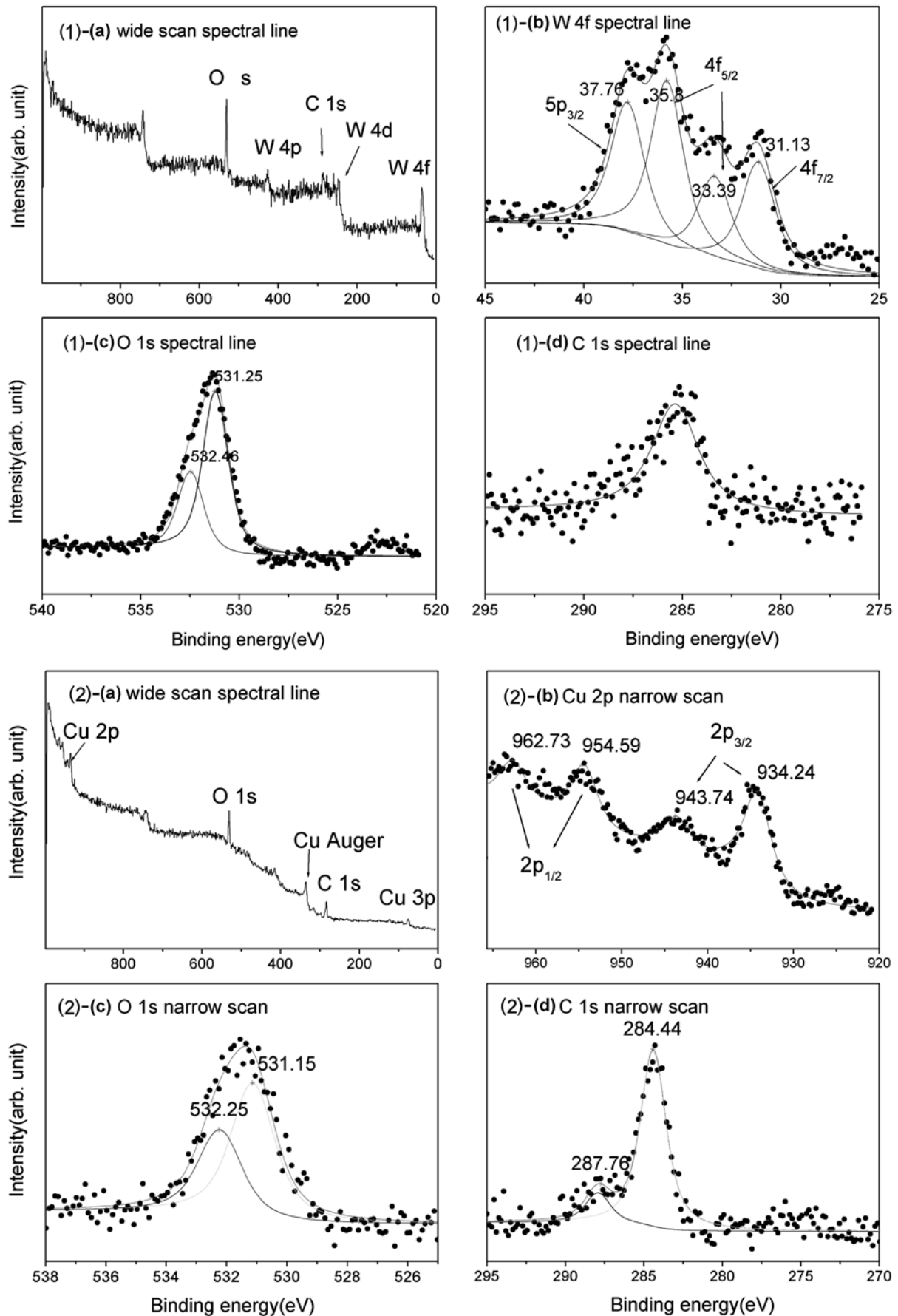


Fig. 4. XPS spectra of the W substrate and Cu film deposited by electroless solution of pH 11.8, glyoxylic acid 7 g/l, 60 °C, 10 min.

철기는 약 11 nm였다.

Fig. 4는 Fig. 1에서와 같은 조건의 텅스텐 기판(Fig. 4(1))과 구리 박막(Fig. 4(2))의 XPS 스펙트럼이다. Fig. 4(1)-(a)는 텅스텐의 모든 표준 스펙트럼선들인 W 4f, W 4d 및 W 4p 그리고 C 1s와 O 1s가 존재하는, 전형적인 XPS wide scan 스펙트럼을 보여준다[12]. 텅스텐의 XPS narrow scan인 Fig. 4(1)-(b)는 W 4f와 W 5p 스펙트럼선은 31 eV에서 38 eV까지의 결합에너지 부분에서 doublet separation이 나타난다. 31.13 eV와 35.8 eV에서 나타나는 결합에너지인 W 4f_{7/2}과 W 4f_{5/2} doublet separation 선은 표면이 WO₂ 또는 WO₃ 산화물임을 알 수 있고, shake-up 위성(satellites)인 33.39 eV 결합에너지를 갖는 W 4f_{7/2} 선과 37.76 eV에서의 결합에너지는 W 5p_{3/2} 선임을 알 수 있다. 텅스텐의 W 4f_{7/2}와 W 4f_{5/2}의 두 스펙트럼선들은 문헌에서 보고 된 값들에 거의 유사하며 분리된 W 4f_{7/2}는 WO_x 화합물이 표면에 형성되어 나타나는 결과들과 유사하다[12-13]. Fig. 4(1)-(c)는 O 1s의 스펙트럼선을 fitting한 결과로서, 531.44 eV의 결합에너지는 텅스텐 표면의 WO₂와 WO₃의 산화물 때문에 나타나며, 532.46 eV 결합에너지는 O₂의 영향으로 두개의 결합에너지가 합쳐져 있음을 알 수 있다. Fig. 4(1)-(d)의 C 1s 스펙트럼선은 결합에너지(C-C)가 284.5 eV로서 진공 하에서 공기 중 탄소의 기준 에너지이다. Fig. 4(2)는 무전해 도금한 구리 표면의 XPS 스펙트럼이다. Fig. 4(2)-(a)는 Cu 3p, Cu 2p 그리고 O 1s와 C 1s로 나타나는 구리의 전형적인 XPS wide scan 스펙트럼이다. 여기서 335 eV 근처에 위치한 peak는 구리의 LMM Auger 선이다. Fig. 4(2)-(b)의 Cu 2p 스펙트럼은 doublet separation으로 나타나며, 934.24 eV(2p_{3/2})와 954.59 eV(2p_{1/2})의 결합에너지와 doublet separation line 20.35 eV를 갖는 XPS narrow scan 스펙트럼이다. 또한, shake-up 위성(satellites)인 Cu 2p_{3/2}와 2p_{1/2}의 강도(intensities)는 943.74 eV와 962.73 eV의 위성강도(satellite intensity)를 갖는다. 이것은 도금한 구리 표면이 산화물 CuO 또는 Cu₂O로 형성되어 나타나는 line들이다. Cu 2p 스펙트럼 선은 doublet separation line 19.6 eV의 에너지를 갖으며 Cu 2p_{3/2} 결합에너지가 934.1 eV로 문헌에 나와있는 결과와 유사하다[12]. Fig. 4(2)-(c)의 O 1s 스펙트럼에서 531.55 eV 결합에너지로 표면의 구리가 자발적으로 산화되어 있는 것을 확인할 수 있으며, 532.25 eV 결합에너지는 O₂의 영향으로, 텅스텐 기판에서와 마찬가지로 두개의 결합에너지가 합쳐져 있음을 보여주고 있다. Fig. 4(2)-(d)의 C 1s 스펙트럼선은 결합에너지가 284.44 eV로서 진공 하에서 공기 중 탄소의 기준 결합에너지(C-C)와 C-H 결합에너지인 287.76 eV가 합쳐져 있는 것을 확인할 수 있다. 이는 무전해 도금 후에 표면이 완전히 세척되지 않아 나타나는 결과라고 사료된다.

Fig. 5는 구리 무전해 도금을 8분(a, c)과 12분(b, d) 동안 실시한 시편의 plane-view(a, b)와 cross-section(c, d) FESEM 이미지들이다. 8분 동안 도금한 경우의 Fig. 5(a) plane-view FESEM에서는 텅스텐 기판 위에 구리가 도금될 때 뭉치는 현상을 볼 수 있으며 뭉쳐진 입자는 균일하지만 표면이 조밀하지 않은 것을 볼 수 있다. 이와는 달리 12분 도금한 Fig. 5(b)에서는 구리가 균일한 입자로 도금되었으며 표면이 조밀한 것을 확인할 수 있다. 8분 동안 도금(Fig. 5(c) cross-section FESEM)한 기판에서 구리의 두께는 90 nm이었고, 12분 동안 도금(Fig. 5(d) cross-section FESEM)한 기판에서 구리의 두께는 140 nm 정도였다. 여기서 도금 속도는 11.7 nm/min임을 알 수 있고, 이전에 Angal 등[9]에 의해 환원제로서 0.067 mol/L의 formaldehyde를 사용할 경우 도금 속도가 16.6 nm/min으로 보고 된

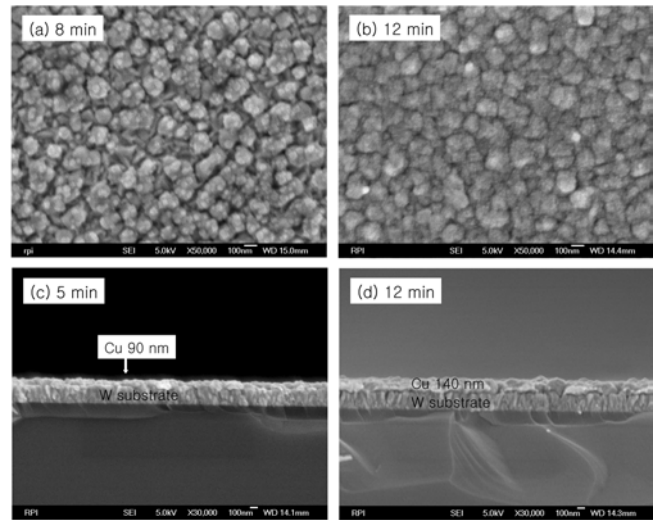
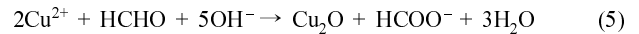


Fig. 5. Plane view and cross-section FESEM images of Cu films versus deposition time (fixed pH 11.8, glyoxylic acid 7 g/l, 60°C).

적이 있다.

Fig. 6은 pH를 각각 11.0과 12.8로 맞춘 후 10분간 도금한 시편을 분석한 XRD 결과이다. Fig. 6(a)는 pH 11.0에서 도금한 경우로 Cu₂O peak이 없는 Cu(111) peak만 보이는 반면, pH 12.8 조건인 Fig. 6(b)에서는 Cu₂O peak를 볼 수 있다. Shacham-Diamand와 Dubin[4], Lowenheim[14]이 제안한 구리 무전해 도금 반응은 아래 식 (5)에서 보는 바와 같이 자발적으로 산화 제 1구리를 형성하려는 경향의 부반응이 경쟁적으로 일어난다.



또한, Zhang 등은 용해되어 있는 산소에 의한 구리의 산화로 Cu₂O를 형성하는 반응의 또 다른 메커니즘을 아래와 같은 반쪽 반응식 (6-8)으로 나타냈고[15],

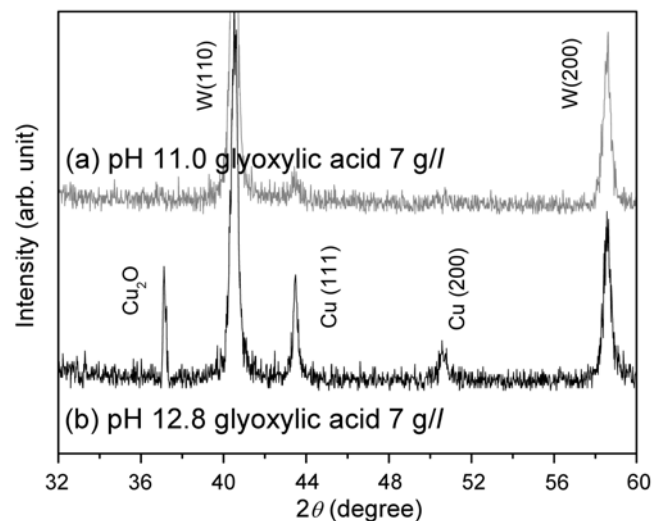
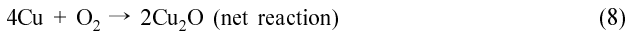
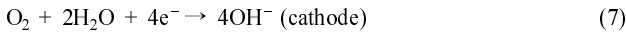
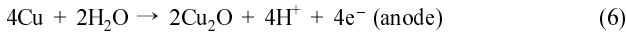
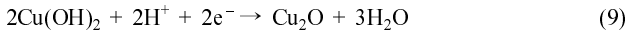


Fig. 6. X-ray diffraction of Cu films versus solution of pH (fixed glyoxylic acid 7 g/l, 60 °C, 10 min).



Shu 등[16]은 아래 식 (9)와 같은 부반응이 일어나기 때문에 Cu_2O 가 형성된다는 것을 제안한 바 있다. 즉 HCHO 가 환원제로 사용될 때, OH^- 는 HCHO 의 산화를 위해 필요하지만, 아래 반응식 (9)와 같이 Cu 이온과 먼저 반응하게 되어 Cu_2O 를 형성하게 된다.



Kim 등[17]은 도금 용액의 온도와 반응물의 농도 그리고 특히 환원제의 농도를 조절하여 구리 박막의 품질을 향상시킬 수 있다는 것을 제안하였다. Cu 산화물이 없는 Cu 층을 만들기 위해 Cu_2O 를 높은 온도의 용액에서 제거했다. 그러나 이때 H_2 가스 발생의 증가와 도금 속도의 증가로 인하여 접착성이 좋지 않게 된다. 위에서 언급한 반응식(5-9)들을 살펴보면 모든 구리산화물의 형성은 OH^- 와 관련이 있다. 본 연구에서 pH를 12.8로 증가시키면, 즉 OH^- 이 많아지게 되면 Cu_2O 상이 나타나게 되는 원인이 된다. 그렇기 때문에 구리 무전해 도금에서 불순물이 없는 순수한 구리를 도금하기 위해서는 적절한 pH의 조절이 필요함을 보여준다.

Fig. 7은 Fig. 6의 조건에서 pH의 변화(pH 11.0(a), pH 12.8(b))에 따른 plane-view FESEM 이미지이다. pH 11.0(Fig. 7(a))일 때 50-100 nm 크기의 입자가 균일하게 도금되어 있는 것을 확인할 수 있었고, Fig. 2(b)의 pH 11.8에서 10분 도금한 것보다 입자 크기가 작음을 알 수 있었다. 그리고 pH 12.8(Fig. 7(b))의 경우에는 크기가 각각 다른 형태로 입자들이 덩어리 채 도금되어 있음을 확인할 수 있었다. Fig. 6(b)의 XRD의 결과에서처럼 Cu_2O 가 부반응이나 경쟁반응으로 표면에 도금되면서 속도가 빨라지고 이에 따라 표면이 불균일해지는 것으로 보인다.

각각의 원소별 RBS 결과는 Fig. 8과 같은데, 텅스텐의 경우는 1.8과 1.9 MeV 사이에서, 구리의 경우는 1.5와 1.6 MeV 사이에서 나타난다[18]. 본 연구에서 사용된 텅스텐 기판은 실리콘 기판 위에 증착된 것으로 실제 카본이나 산소 등과 같이 원자번호가 실리콘보다 낮은 경우의 원자들은 intensity가 실리콘보다 낮기 때문에 무전해 도금한 구리의 순도를 확인 할 수가 없다. 이에 RBS 측정을 위해 카본 기판 위에 DC sputtering을 이용하여 텅스텐을 증착하였고, 그 위에 무전해 도금을 실시하였다. 이때 조건은 Fig. 1(b)의 조건인 pH 11.8로 10분간 도금하였으며 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 카본 기판 위에 증착한 텅스텐의 RBS 결과는 점선으로 표시하였고, 텅스텐 위에 도금한 구리의 RBS 결과는 직선으로 표시하였

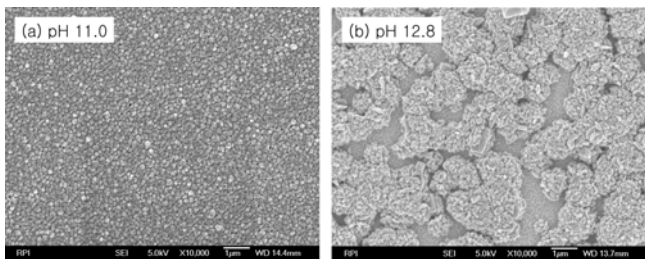


Fig. 7. Plane view FESEM images of the Cu film versus solution of pH (fixed glyoxylic acid 7 g/l, 60 °C, 10 min).

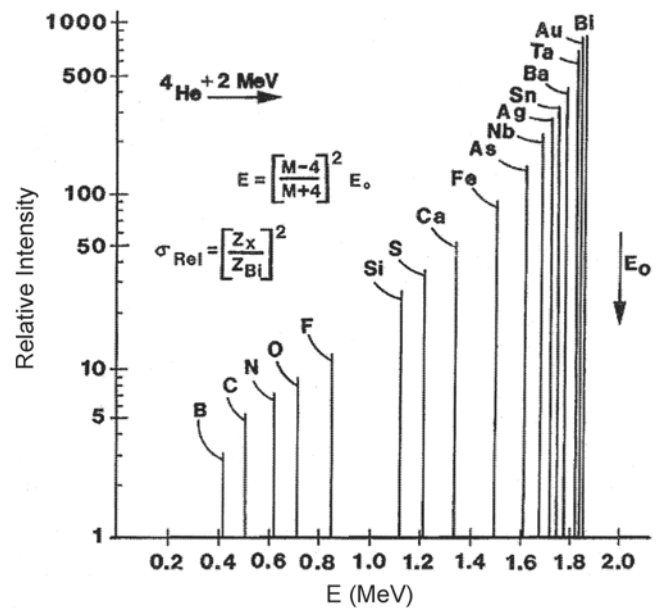


Fig. 8. Relative yields and energies obtained for He backscattering from selected elements for an incident He energy of 2 MeV.

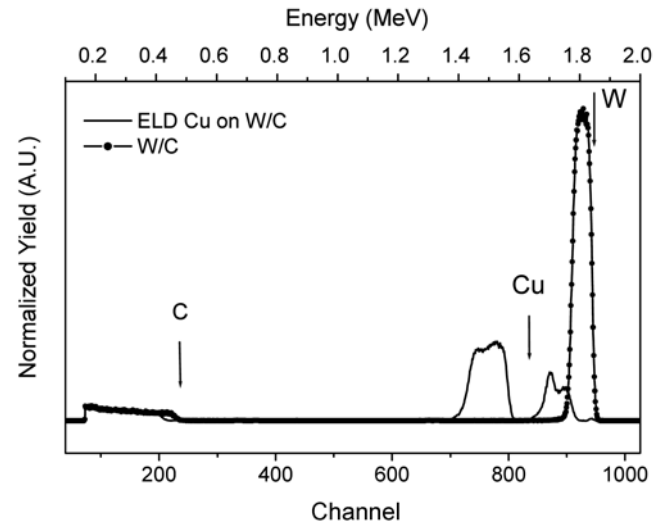


Fig. 9. RBS spectra and XRUMP simulation of Cu film deposited for 10 min of solution pH 11.8 with glyoxylic acid concentration (0.09 mol/l) at a solution temperature of 60°C on Tungsten/Carbon film.

다. 두께 및 성분 분석을 위해 XRUMP 프로그램[19]을 사용하였으며, 그 결과 텅스텐의 두께는 480Å이었고, 무전해 도금된 구리의 두께는 1,140Å이었다. 도금된 구리 속에 포함된 카본(유기물)이나 산소(산화물) 등의 불순물 양을 알아보기 위해 Fig. 9의 0.4에서 0.9 MeV 사이를 확대한 결과를 Fig. 10(a)에 나타냈다. 구리 속에 들어있는 카본의 양은 1%이하이며 Cu_2O 는 전혀 생성되지 않은 순수한 구리만 도금되었음을 확인하였다. 또한, Fig. 9의 1.3에서 1.9 MeV 까지 확대한 결과를 Fig. 10(b)에 나타내었다. 도금된 구리가 텅스텐 기판 위에 합금을 형성하지 않고 도금될 경우에는 XRUMP 프로그램을 사용하여 표시하면 점으로 표시된 (3)선과 같이 나타날 것이나 실제 무전해 도금한 구리의 RBS 결과는 (1)선과 같이 나타난다.

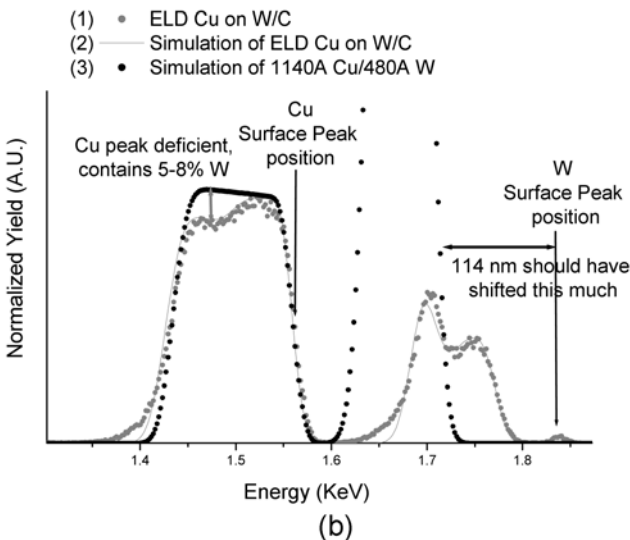
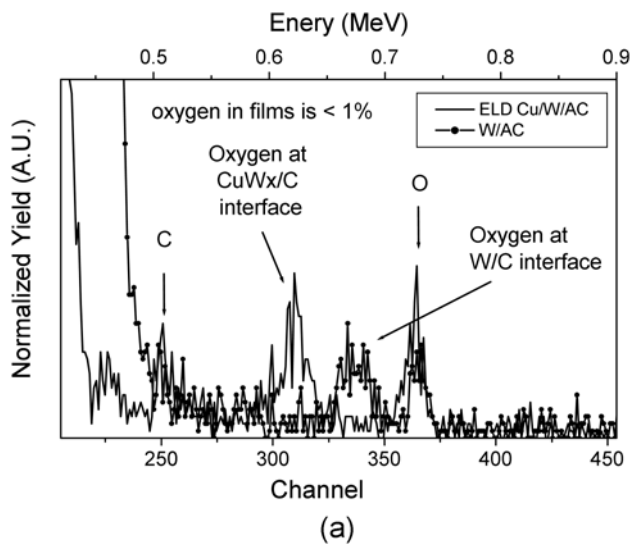


Fig. 10. Extended RBS spectra from 200 to 400 channel of Fig. 9.

simulation한 결과 두께 300Å이 구리와 텅스텐 합금을 형성하고 있음을 확인하였다. 구리를 배선재료로 이용할 경우 실리콘과의 좋은 반응성이 문제가 되어 barrier층이 필요한데, 실제로 barrier 물질과의 접착성이 큰 문제로 대두되고 있다. 이에 반도체 산업에서 barrier 물질로 TiN, TaN 또는 WN 등을 사용하고 있는데, 이는 구리가 도금되면서 합금을 형성하므로 무전해 도금이 접착성을 좋게 한다는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 무전해 도금 용액에서 촉매 없이 텅스텐 위에 구리를 도금하였다. 도금 용액은 구리 원료로 CuSO_4 , chelating agent로 EDTA, 환원제로 glyoxylic acid를 사용하였다. 도금 용액의 pH는 TMAH로 11.0에서 12.8까지 변화시켰으며, 이때 용액의 온도는 60°C로 유지하였다. XRD 측정 결과 pH 11.8에서 불순물 없는 구리 peak를 얻었으며, FESEM의 결과 pH 11.8에서 10분 동안 도금한 경우 둥근 모양의 구리 입자가 균일하게 도금되는 것을 확인할

수 있었다. 이때, AFM의 결과로 그 표면 거칠기가 약 11 nm이고, pH 11.8에서 12분 동안 도금된 필름의 두께는 140 nm이며, 도금 속도는 약 12 nm/min임을 확인하였다. 무전해 도금 용액의 pH를 12.8로 증가시키면 도금된 구리 박막에서 Cu_2O phase가 나타났고, 구리 입자 모양도 기다란 직사각형 모양으로 변하게 되었다. 이에 구리 무전해 도금을 실시할 경우의 적절한 pH는 11.8임을 알 수 있었다. 도금된 구리의 순도를 RBS로 측정한 결과 99 atomic% 이상이였다. 또한, Cu/W 필름은 무전해 도금하는 동안 합금 형태를 형성하는 것을 알 수 있었고, 이 때문에 접착성도 좋아지는 것을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 과학기술부 특정연구 개발사업(2004-01352)과 한국과학재단 특정기초연구(R01-2004-000-10792-0)의 지원으로 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. "International Technology Roadmap for Semiconductors"(2003).
2. Andricacos, P. C., "Copper on-chip Interconnections; A Breakthrough in Electrodeposition to Make Better Chips," *The electrochemical Society Interface-spring*, 32-37(1999).
3. Honma, H. and Kobayashi, T., "Electroless Copper Deposition Process Using Glyoxylic Acid as a Reducing Agent," *J. of the Electrochemical Society*, **141**(3), 730-733(1994).
4. Shacham-Diamand, Y. and Dubin, V. M., "Copper Electroless Deposition Technology for Ultra-Large-Scale-Integration (ULSI) Metallization," *Microelectronic Engineering*, **33**, 47-58(1997).
5. Shacham-Diamand, Y., "Electroless Copper Deposition Using Glyoxylic Acid as Reducing Agent for Ultralarge Scale Integration Metallization," *Electrochemical and Solid-State Letters*, **3**(6), 279-282(2000).
6. Wang, Z., Ida, T., Sakaue, H., Shingubara, S. and Takahagi, T., "Electroless Plating of Copper on Metal-Nitride Diffusion Barriers Initiated by Displacement Plating," *Electrochemical and Solid-State Letters*, **6**(3), C38-C41(2003).
7. Kim, J. J. and Kang, M. S., "Fabrication of Cu Seed Layer on TiN Barrier Using Galvanic Displacement Deposition," *HWA-HAK KONGHAK*, **39**(6), 721-726(2001).
8. Pourbaix, M., *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, Pergamon Press(1966).
9. Angal, M., Shacham-Diamand, Y., Mak, C., Miller, B. and Feldman, L., "Self-Aligned Interconnects Made by Electroless Deposition of Copper on Tungsten," *Proceedings-Electrochemical Society*, **93**(25), 204-215(1993).
10. Kennedy, R. M. and Minten, K., "Growth Structures of Electroless Copper Films for Printed Wiring Boards," *J. of Vacuum Science and Technology B*, **9**(2), 735-738(1991).
11. Young, C. C., Duh, J. G. and Huang, C. S., "Improved Characteristics of Electroless Cu Deposition on Pt-Ag Metallized Al_2O_3 Substrates in Microelectronics Packaging," *Surface and Coatings Technology*, **145**, 215-225(2001).
12. Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol, P. E. and Bomben, K. D., "Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy," *Physical Electronics*, Eden Praire(1992).

13. Sohn, J. R. and Bae, J. H., "Characterization of Tungsten Oxide Supported on TiO_2 and Activity for Acid Catalysis," *Korean J. Chem. Eng.*, **17**(1), 86-92(2000).
14. Lowenheim, F. A., "Modern Electroplating," 3rd. ed., John Wiley & sons, New York, 734(1974).
15. Zhang, R., Gao, L. and Jingkun, G., "Temperature-Sensitivity of Coating Copper on Sub-Micron Silicon Carbide Particles by Electroless Deposition in a Rotation Flask," *Surface and Coatings Technology*, **166**, 67-71(2003).
16. Shu, J., Grandjean, B. P. A. and Kaliaguine, S., "Effect of $\text{Cu}(\text{OH})_2$ on Electroless Copper Plating," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**(5), 1632-1636(1997).
17. Kim, J. J., Cha, S. H. and Lee, Y. S., "Seedless Fill-up of the Damascene Structure Only by Copper Electroless Plating," *Japan Journal of Applied Physics*, **42**, L953-L955(2003).
18. Baumann, S. A., Strathman, M. D., Steven, L. and Suib, S. L., "Nondestructive Depth Profiling of Rare-Earth and Actinide Zeolites via Rutherford Backscattering Methods," *Analytical Chemistry*, **60**, 1046-1051(1998).
19. Doolittle, L. R., "Algorithms for the Rapid Simulation of Rutherford Backscattering Spectra," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, **9**(3), 344-351(1985).