

# 반도체와 전기화학 2

## : Other Electrochemical Deposition Techniques for Semiconductor Interconnection

한국과학기술연구원 김수길

### 서론

전편에서는 구리 전해 도금을 이용한 반도체 금속 배선의 형성 방법에 대해 살펴 보았다. 금속 배선의 형성은 주 전도체인 구리 구조의 형성뿐 아니라 구리 배선과 층간 절연막의 반응을 막아주기 위한 확산 방지막 및 구리 전해 도금의 기판 표면에 균일한 전류 공급을 위한 도전층 및 전해 도금과 후속 평탄화 공정이 끝난 다음 노출된 구리 표면의 내 산화성 및 작동 신뢰성 증가를 위한 표면 보호막 형성 공정 등 많은 부가적인 공정들을 포함하고 있다. 이러한 부가적인 공정들은 진공 증착을 이용한 건식 공정으로 형성할 수 도 있으나 구리 배선용 도금 공정과의 공정 연계성 및 자체의 우수한 공정 특성에 의해 무전해 도금 및 치환 도금법 등 습식 공정이 많이 적용되기도 한다. 본 편에서는 전해 도금 외에 이러한 부가 공정용으로 사용되는 몇가지 전기화학적 박막 형성 방법에 대해 논하고자 한다. 대표적으로 무전해 도금 및 치환 도금법이 논의의 대상이다.

### 무전해도금 및 치환 도금 (electroless deposition and displacement deposition)

구리 전해 도금은 외부에서 공급된 전류를 웨이퍼 전 표면에 고루 분포시켜 구리 이온을 표면에서 환원시켜 박막을 형성한다. 따라서 웨이퍼 전 표면에 균일하고 원활한 전자의 공급을 위해 전도성이 우수한 도전층을 얇게 형성시키는 공정이 필요하다. 일반적으로 이러한 도전층 형성은 물리기상증착법 (PVD) 및 화학기상증착법 (CVD)로 형성할 수 있으나 수십 nm 크기로 소자의 선폭이 감소하게 되면 PVD 공정은 단차 피복률 문제로 패턴내에 균일하고 연속적인 도전층의 형성이 어려우며, CVD 공정은 구리 전구체 내의 유기물의 박막내 함유로 비저항이 증가하는 문제가 있다.

따라서 구리 이온과 환원제간의 수용액 반응에 의해 박막을 형성하는 무전해 도금이 그 가능성을 인정받고 있다. 무전해 도금은 구리 도금과 마찬가지로 수용액상에서 이루어지므로 후속 전해 도금과의 공정 연속성이 우수하며, 수용액의 패턴내 침투가 용이하기 때문에 단차 피복율의 문제 없이 균일하고 우수한 특성의 구리 도전층을 형성할 수 있다. 그림 1에 무전해 도금의 모식도를 나타내었다.

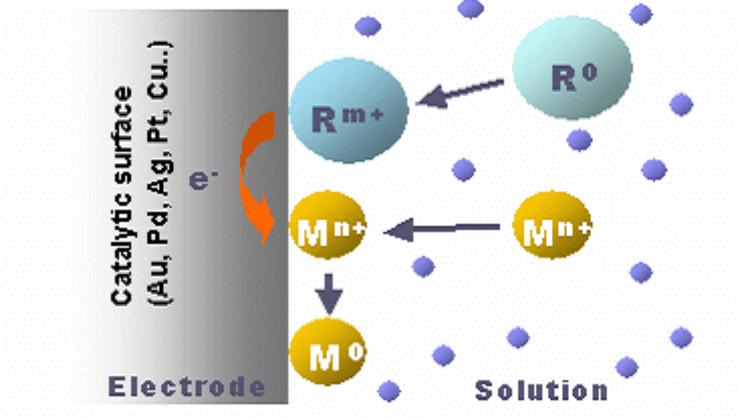


그림 1. 무전해 도금의 모식도.

무전해 도금은 기판의 표면에서 금속이온을 석출함에 있어 도금액 내의 유/무기 물질의 산화 과정에서 발생하는 전자를 이용한다. 도전층을 형성하기 위한 무전해 도금은 보통 TiN이나 Ta/TaN과 같은 확산 방지막 상에서 이루어지는데, 이들 전이금속 질화물의 비저항이 매우 높은 관계로 환원제의 구리 이온 환원 반응이 원활이 이루어지기 어렵다. 따라서 확산 방지막의 표면을 환원제의 반응에 대해 활성을 가지는 Pd등으로 활성화 한 후 무전해 도금을 수행한다. 그림 2와 3에 포름알데하이드와 코발트 이온을 각각 환원제로 이용하여 무전해 도금으로 형성한 구리 도전층과 후속 전해 도금을 통해 초등각 전착을 실시한 예를 보여주고 있다.

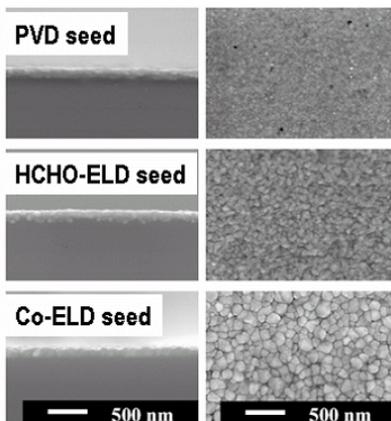


그림 2. HCHO 및 Co 이온을 이용한 무전해 도금 도전층 (from ref.1)

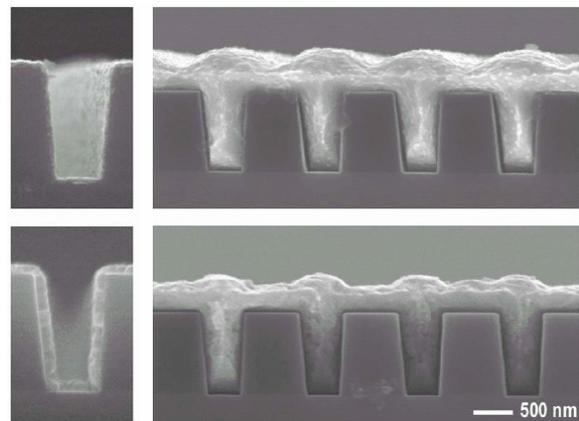


그림 3. HCHO-무전해도금 도전층 (상) 및 Co-무전해도금 도전층 (하) 상에서의 초등각 전착 (from ref. 2)

이러한 도전층에로의 응용 이외에도 최근에는 구리 전해 도금시 사용하는 유기 첨가제에 대한 작용 기구가 조금씩 규명되면서 이중 가속제로 사용되는 첨가제들을 무전해 도금에 직접 적용하여 무전해 도금만으로 상감 구조내에 초등각전착을 형성하려는 연구들이 진행되고 있다. 대표적인 몇몇 논문들이 Lee 등에 의해 발표 되었으며, 이들은 전기화학적 수정 진동 저울 (quartz crystal microbalance)을 이용하여 가속제의 하나인 SPS의 농도에 따라 무전해 도금된 구리의 양이 증가 또는 감소 효과가 있음을 확인하고 (그림 4) 이러한 결과에 근거하여 농도에 따른 SPS의 이중효과 (bifunctional effect)를 언급하였다. 즉 SPS가 소량 (2.0 mg/L)으로 도금액에 존재할 경우 이 SPS는 전해 도금의 경우와 마찬가지로 구리 환원에 촉매 효과를 나타내어 구리 도금량의 증가를 가져오나 그 이상의 고농도로 존재 할 경우에는 과량의 SPS가 오히려 도금 속도의 억제제로 작용한다고 설명하였다. 이러한 결과는 패턴의 위치에 따른 SPS의 표면 농도차와 결합되어 무전해 초등각전착의 작용 기구를 해석하는데 이용되었다. 특히 SPS와 2,2'-dipyridyl이 동시에 존재할 경우 초등각전착과 막질 개선이 동시에 구현됨을 확인하였다 (그림 5).

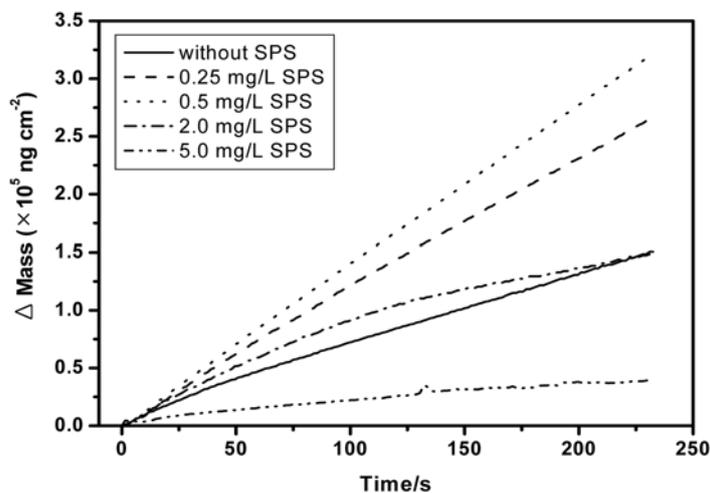


그림 4. 전기화학적 수정 진동 저울을 이용한 SPS의 농도에 따른 도금량의 측정 결과 (from ref. 3)

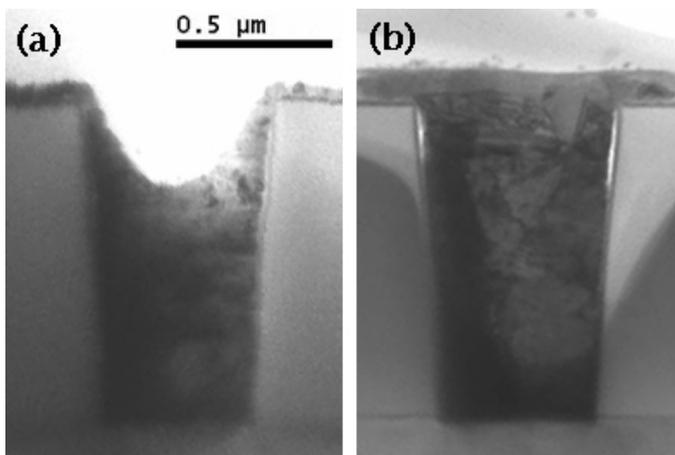


그림 5. 0.5 mg/L SPS와 0.1 g/L 2,2'-dipyridyl을 이용한 무전해 도금 구리 막의 TEM 사진 (a) 5 min, (b) 9.5 min (from ref. 4)

금속 배선 열화의 주요 요인은 전자이동에 의한 구리 원자의 쓸림에 의한 단락과 단선이다. 이들 열화는 주로 금속과 확산 방지막 같은 주변 물질 사이의 계면에서 이루어진다. 따라서 전해 도금 및 후속 평탄화 공정을 거친 후 표면에 노출된 구리는 이러한 전자 이동에 의한 열화에 매우 취약하며 이러한 열화를 막기 위해 노출된 구리 표면에 보호막을 형성하여 전자이동 열화 및 층간 절연막과의 불필요한 반응, 공기중 산소와 반응하는 자연 산화 등에 대한 내성을 확보해야 한다. 이러한 보호막 형성에 있어 중요한 사항은 우수한 내 열화성을 구현함과 동시에 평탄화 공정 후 노출되어 있는 구리 표면에만 선택적으로 형성될 수 있어야 한다. Kim 등은 아래 반응식과 같이 구리와 은 사이의 환원 전위차를 이용해 표면의 구리를 식각하면서 발생한 전자를 이용해 높은 전도성의 은 박막을 구리 표면에만 선택적으로 치환 도금하여 얇은 두께의 은 산화방지막을 형성하는 공정 (그림 6)을 발표한 바 있다. 이렇게 형성된 은 박막은 300°C 강제 산화 실험에서 우수한 내 산화성 특성을 나타내는 것으로 보고되었다 (그림 7).

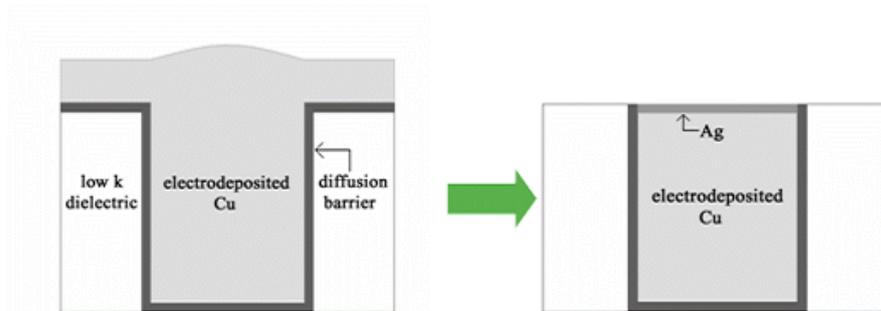
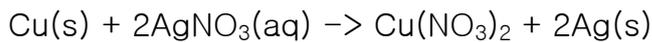


그림 6. 평탄화 공정 후 노출된 구리 표면을 은 박막으로 capping 하는 공정의 모식도 (from ref. 5)

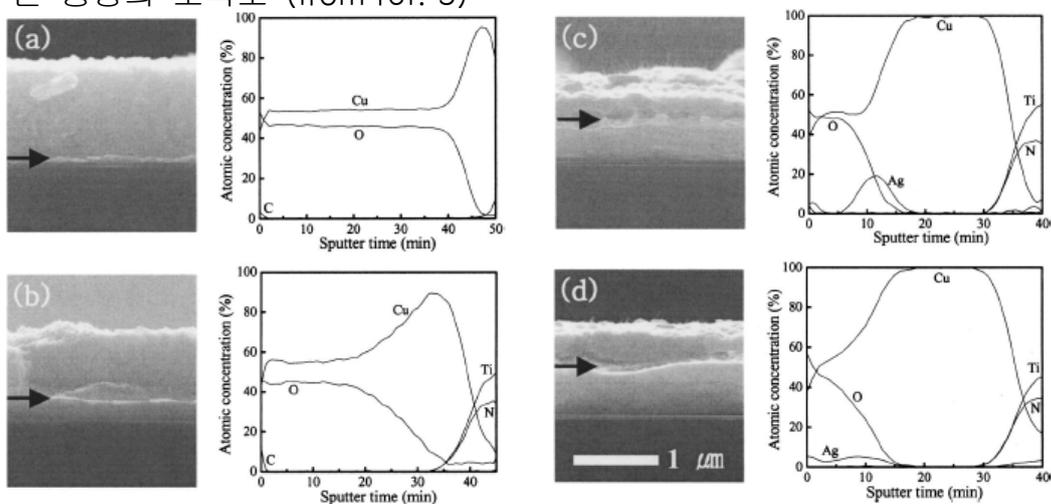


그림 7. 형성된 은 박막을 이용한 강제 산화 실험 (a), (b) 은 박막이 없는 구리 배선 구조 (열처리 유무) (c), (d) 은 박막을 형성한 구리 배선 구조 (열처리 유무) 은박막이 존재할 경우 내 산화성이 우수함 (from ref. 5)

## 참고 문헌 (References)

1. J. J. Kim, S. -K. Kim, C. H. Lee, and Y. S. Kim, "Investigation of various copper seed layers for copper electrodeposition applicable to ultralarge-scale integration interconnection", *J. Vac. Sci. Technol. B*, 21, 33 (2003).
2. S. -K. Kim, S. K. Cho, J. J. Kim, and Y. -S. Lee, "Superconformal Cu Electrodeposition on Various Substrates", *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, C19 (2005).
3. C. H. Lee, S. C. Lee, and J. J. Kim, "Bottom-up Filling in Cu Electroless Deposition Using Bis-(3-sulfopropyl)-disulfide (SPS)", *Electrochim. Acta*, 50, 3563 (2005).
4. C. H. Lee, S. C. Lee, and J. J. Kim, "Improvement of Electrolessly Gap-Filled Cu Using 2,2'-Dipyridyl and Bis-(3-sulfopropyl)-disulfide (SPS)", *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8, C110 (2005).
5. J. J. Kim, Y. S. Kim, and S. -K. Kim, "Oxidation Resistive Cu Films by Room Temperature Surface Passivation with Thin Ag Layer", *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6, C17 (2003).