



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사학위논문

몰리브덴 확산방지막에 직접전해도금법에 의한

구리 나노박막의 전기화학적 형성 연구

Study on the electrochemical formation of copper nano-scale thin film
on molybdenum diffusion barrier by direct electrodeposition

울산대학교 대학원

첨단소재공학과

박 현 철

몰리브덴 확산방지막에 직접전해도금법에 의한

구리 나노박막의 전기화학적 형성 연구

지도교수 김 선 정

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2022 년 2 월

울산대학교 대학원

첨단소재공학과

박 현 철

박현철의 공학석사학위 논문을 인준함

심사위원장 김 진 천



심사위원 김 선 정



심사위원 신 건 철



울산대학교 대학원

2022 년 2 월

국문초록

무어의 법칙에 따라 성장해온 반도체 기술은 4 차산업 핵심 기술로 여겨지고 있다. 이러한 반도체기술 수준이 높아짐에 따라 반도체 기기 내부는 내부 결함(defect)으로 작용되는 틈(seam), 공공(void)을 줄이며 고집적화, 소형화로 초점이 맞춰왔다. 본 연구에서는 현재 내부 배선으로 사용되는 트렌치(trench)구조 내 구리(Cu, copper) 씨앗층(seed layer)이 없는 직접전해도금법(direct electro-deposition)을 이용하여 전해도금 단계에서 결함이 발생하지 않고 균일한 구리층을 채우는 것을 목적으로 설정하였다. 전해도금 공정 중 구리와 실리콘(Si, silicon)이 결합하여 실리콘의 순도를 낮추는 것을 막기 위해 이산화규소(SiO₂) 위에 몰리브덴(Mo, molybdenum)을 확산방지막으로 사용하였다. 이러한 확산방지막은 기본적으로 전극으로서 역할을 수행하므로 적절한 전기전도도를 가져야 한다. 기존에 알려진 텅스텐(W), 질화텅스텐(WN_x), 탄탈럼(Ta) 등을 대체하여 30 ~ 50 nm 두께의 몰리브덴 위에 증착 실험을 진행하여 차세대 확산방지막의 가능성을 확인하였다. 또한, 다양한 첨가제 중 착화제(complexing agent), 억제제(suppressor)를 사용하여 구리층을 균일하게 증착하고자 하였다. 착화제로 이미노디아세트산(IDA, iminodiacetic acid)과 억제제로 폴리에틸렌글리콜(PEG, polyethylene glycol)을 사용하였다. 모든 실험은 기본적으로 300 mL 용량에 황산구리(CuSO₄)를 기반으로 수용액을 제조하였다. 수산화칼륨(KOH)를 이용하여 전해질의 pH 를 조절하였다. 먼저 화학평형상태도(chemical equilibrium diagram)를 통해 전해질의 pH 에 따른 구리와 리간드(ligand)의 반응을 알아보고 안정도 상수(stability constant)를 바탕으로 친밀도(affinity)를 나타냈다. 환원 영역에서 전류밀도(current density)의 변화가 나타난 전위(potential)를 알아내기 위해 순환 전압전류법(CV, cyclic voltammetry)를 통해 실험을 진행하였다. 또한 선행 연구를 통해 확산 제어(diffusion limited) 조건이 구리와 IDA 가 1:10 의 비율에서 나타낸다는 것을 확인했다. 이후 확산 제어 조건에서 전해도금의 변수로 알려진 pH, 환원전위, 증착시간(deposition time), 첨가제의 농도에 따라 최적의 증착 조건을 찾고자 정전위(potentiostatic deposition) 실험을 진행한 뒤 각 조건에 따른 확산 계수(diffusion coefficient)를 Cottrell equation 을

통해 비교하였다. 변수에 따라 증착된 구리 박막과 몰리브덴 확산방지막의 스크래치 저항(scratch resistance)과 접합 강도를 측정하기 위해 나노스크래치시험기(nano scratch tester)를 사용하였다. 증착된 표면의 형상을 알아보기 위해 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, field emission scanning electron microscopy)과 원자간력현미경(AFM, atomic force microscopy)을 사용하여 표면의 증착 형상을 확인하였다. 또한 이론적 증착량과 실제 증착량의 비를 전류 효율 (current efficiency)를 비교하였다. 위와 같이 네 가지 변수에 따른 전기화학적 실험을 통해 구리 박막의 최적의 형성 조건과 그에 따른 스크래치 저항 비교를 성공적으로 마칠 수 있었다.

목차

1. 서론	1
1. 1. 개요.....	1
2. 이론적 배경	4
2. 1. 모스펫(MOSFET, MOS field-effect transist.....	4
2. 2. 내부배선(interconnect).....	5
2. 3. 일렉트로마이그레이션(electromigration).....	6
2. 4. 다마신 공정(damascene process).....	7
2. 5. 전해도금(electrodeposition).....	8
2. 5. 1. 전류밀도와 전위의 관계.....	10
2. 6. 전기화학기법.....	12
2. 6. 1. 선형 훑기 전압전류법(LSV, linear sweep voltammetry).....	12
2. 6. 2. 순환전압전류법(CV, cyclic voltammetry).....	13
2. 6. 3. 대시간전위차법(Chronoamperometry).....	16
2. 7. 첨가제(Additives).....	19
2. 7. 1. 착화제(complexing agent).....	19
2. 7. 2. 억제제(Suppressor).....	20
2. 8. 나노스크래치시험(Nano scratch test).....	21
3. 실험 방법	22
3. 1. 전해액 조성 기반 구리 전해 도금을 위한 시편 준비.....	22
3. 2. 실험 준비.....	22
3. 3. 전해도금 실험.....	23

3. 4. 전해도금 결과로부터의 분석	24
3. 4. 1. 전기화학적 분석.....	24
3. 4. 2. 미세구조 분석.....	24
3. 4. 3. 표면거칠기 분석.....	24
3. 4. 4. 스크래치 저항 측정.....	24
4. 실험 결과 및 고찰.....	26
4. 1. pH에 따른 전해도금 실험.....	26
4. 2. 환원전위에 따른 전해도금 실험.....	34
4. 3. 증착 시간에 따른 전해도금 실험.....	39
4. 4. 구리 박막의 스크래치 저항 측정.....	44
4. 4. 1. pH에 따른 구리 박막의 스크래치 저항 측정.....	44
4. 4. 2. 환원전위에 따른 구리 박막의 스크래치 저항 측정.....	51
4. 4. 3. 증착 시간에 따른 구리 박막의 스크래치 저항 측정.....	58
4. 5. 억제제의 농도에 따른 전해도금 실험.....	63
4. 6. PEG 100 μ M에서 증착 시간에 따른 전해도금 실험.....	74
5. 결론.....	80
6. Reference.....	82
7. Abstract.....	86

그림 목차

그림. 2-1. 모스펫의 구조.....	4
그림. 2-2. 내부배선의 개략도.....	5
그림. 2-3. 다마신 공정 단계에 관한 개략도.....	7
그림. 2-4. 전기화학 셀의 네가지 구성요소와 대표적인 산화·환원반응식.....	9
그림. 2-5. 전위의 변화량에 따른 전류밀도의 변화.....	10
그림. 2-6. 선형출기전압전류법에서 시간에 따른 전위의 변화량에 대한 개략도.....	12
그림. 2-7. 선형출기전압전류법에서 나타나는 변칙적인 전류의 변화.....	13
그림. 2-8. 순환전압전류법에서 증가하는 시간에 따른 전위의 변화량	14
그림. 2-9. 전위와 전류의 상관 관계에 관한 순환전압전류법의 개형.....	15
그림. 2-10. 대시간전위차법에서 시간에 따른 전류의 관계.....	18
그림. 2-11. IDA 의 분자구조.....	20
그림. 3-1. 작업전극으로 사용하는 테플론 하우징.....	21
그림. 4-1. (a) IDA 를 첨가하지 않았을 때의 화학평형상태도, (b), (c) IDA 를 첨가했을 때의 화학평형상태도((b)의 log K: 10.55, (c)의 log K: 5.65) (d) 전해질의 pH 조건에 따른 CV (e) 내부: pH 7 조건에서의 CV.....	26
그림. 4-2. 전해질의 pH 를 달리하여 -1.0 V 의 인가 전위를 30 초 동안 가한 구리 박막의 표면.....	28
그림. 4-3. pH 에 따른 current transient curve	29
그림. 4-4. pH 에 따른 표면거칠기.....	29
그림. 4-5. 전해질의 pH 를 달리하여 -1.0 V 의 인가 전위를 30 초 동안 가한 구리 박막의 AFM 이미지(a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8, (e) pH 9, (a`-e`) 같은 조건에서의 AFM 단면 이미지.	31
그림. 4-6. pH 에 따른 Current transient curve 를 i vs $t^{-1/2}$ 로 변환한 그래프	32
그림. 4-7. 환원전위에 따른 current transient curve	35

그림. 4-8. pH 7 조건에서 인가 전위를 달리하여 30 초 동안 가한 구리 박막의 표면	35
그림. 4-9. 환원전위에 따른 표면거칠기.....	36
그림. 4-10. 전해질의 pH 를 달리하여 -1.0 V 의 인가 전위를 30 초 동안 가한 구리 박막의 AFM 이미지 (a) -0.6 V, (b) -0.8 V, (c) -1.0 V, (d) -1.2 V, (e) -1.4 V, (a`-e`) 같은 조건에서의 AFM 단면 이미지.....	37
그림. 4-11. 환원전위에 따른 current transient curve 를 i vs $t^{1/2}$ 로 변환한 그래프	38
그림. 4-12. (a): 환원전위에 따른 current transient curve (b): (a)의 0 ~ 5 s 의 구간을 확대한 그래프.....	40
그림. 4-13. pH 7 의 조건에서 -0.8 V 의 인가전위가 다른 증착시간 동안 가해진 구리 박막의 표면	41
그림. 4-14. 증착시간에 따른 표면거칠기.....	42
그림. 4-15. (a) 몰리브덴 확산방지막 표면과 pH 7 의 조건에서 -0.8 V 의 인가전위가 (b) 5 s, (c) 10 s, (d) 20 s, (f) 60 s, (g) 120 s, (h) 240 s 의 시간 동안 가해진 구리 박막의 AFM 이미지, (a`-e`) 같은 조건에서의 AFM 단면 이미지.....	43
그림. 4-16. (a) pH 를 달리하여 -0.8 V 의 인가전위를 60 초동안 가한 current transient curve, (b-f) 해당증착조건에서 증착된 박막의 SEM 이미지.....	44
그림. 4-17. pH 조건에 따라 증착된 박막의 단면 SEM 이미지.....	46
그림. 4-18. pH 에 따른 이론적증착량, 실제증착량, 전류효율(실제증착량/이론적증착량 x 100).....	46
그림. 4-19. (a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8, (e) pH 9 의 증착조건에서 나노스크래치시험 중 발생한 수평하중과 (f) 각 조건에 따른 수평하중이 급격히 증가한 지점에서의 수직하중.....	48
그림. 4-20. (a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8, (e) pH 9 의 조건에서 증착된 구리 박막의 스크래치 트랙.....	50
그림. 4-21. (a) pH 7 의 조건에서 환원전위를 달리하여 60 초동안 가한 current transient curve, (b-f) 해당증착조건에서 증착된 박막의 SEM 이미지.....	51
그림. 4-22. 인가된 환원전위에 따라 증착된 박막의 단면 SEM 이미지	53

그림. 4-23. 환원전위에 따른 이론적증착량, 실제증착량, 전류효율(실제증착량/이론적증착량 x 100)	53
.....	
그림. 4-24. (a) -0.6 V, (b) -0.8 V, (c) -1.0 V, (d) -1.2 V, (e) -1.4 V 의 증착조건에서 나노스크래치시험 중 발생한 수평하중과 (f) 각 조건에 따른 수평하중이 급격히 증가한 지점에서의 수직하중.....	55
그림. 4-25. (a) -0.6 V, (b) -0.8 V, (c) -1.0 V, (d) -1.2 V, (e) -1.4 V 의 조건에서 증착된 구리 박막의 스크래치 트랙.....	57
그림. 4-26. (a) pH 7 조건에서 -0.8 V 의 인가전위를 다른 증착시간 동안 가한 current transient curve, (b-g) 해당 증착조건에서 증착된 박막의 SEM 이미지.....	59
그림. 4-27. (a) 60 s, (b) 120 s, (c) 180 s, (d) 240 s, (e) 300 s (f) 360 s 의 증착시간에서 나노스크래치시험 중 발생한 수평하중과 (f) 각 조건에 따른 수평하중이 급격히 증가한 지점에서의 수직하중.	60
그림. 4-28. (a) 120 s (b) 180 s, (c) 240 s, (d) 300 s, (e) 360 s 의 증착시간에서 증착된 구리 박막의 스크래치 트랙 (그림. 4-25(b): 60 s 의 스크래치 트랙).....	62
그림. 4-29. (a): PEG 농도에 따른 CV (b): PEG 농도에 따른 산화영역.....	63
그림. 4-30. 저농도구간과 고농도구간에서 Q/Q_0	64
그림. 4-31. PEG 농도에 따른 current transient curve.....	65
그림. 4-32. PEG 농도에 따라 증착된 구리 박막의 표면 SEM 이미지.....	65
그림. 4-33. PEG 농도에 따라 증착된 구리 박막의 단면 SEM 이미지.....	66
그림. 4-34. PEG 농도에 따른 이론적증착량, 실제증착량, 전류효율(실제증착량/이론적증착량 x 100)	67
.....	
그림. 4-35. PEG 농도에 따라 증착된 구리 박막의 거칠기.....	67
그림. 4-36. PEG 농도에 따른 current transient curve 를 i vs $t^{1/2}$ 로 변환한 그래프.....	68
그림. 4-37. PEG 의 농도에 따라 증착된 구리 박막의 AFM 이미지 (a) PEG (X), (b) PEG 20 μ M, (c) PEG 50 μ M,, (d) PEG 100 μ M, (e) PEG 200 μ M,, (f) PEG 400 μ M, (a`-f) 같은 조건에서의 AFM 단면	

이미지	69
그림. 4-38. (a) PEG (X), (b) PEG 20 μM , (c) PEG 50 μM , (d) PEG 100 μM , (e) PEG 200 μM , (f) PEG 400 μM 의 농도에서 나노스크래치시험 중 발생한 수평하중과 (f) 각 조건에 따른 수평하중이 급격히 증가한 지점에서의 수직하중.....	71
그림. 4-39. (a) PEG (X), (b) PEG 20 μM , (c) PEG 50 μM , (d) PEG 100 μM , (e) PEG 200 μM , (f) PEG 400 μM 의 농도에서 증착된 구리 박막의 스크래치 트랙	73
그림. 4-40. (a) PEG 100 μM 의 조건에서 증착시간을 달리하여 얻은 current transient curve (b) 초기 증착 시간의 영역을 확대한 그래프.....	74
그림. 4-41. PEG 100 μM 의 조건에서 증착시간을 달리하여 증착된 구리 박막의 표면 SEM 이미지	75
그림. 4-42. PEG 100 μM 의 조건에서 증착시간에 따른 표면거칠기	76
그림. 4-43. PEG 100 μM 의 조건에서 (a) 0.2 s, (b) 0.3 s, (c) 1 s, (d) 5 s, (e) 10 s, (f) 40 s, (g) 80 s, (h) 160 s, (i) 320 s, (j) 480 s의 시간 동안 가해진 구리 박막의 AFM 이미지, (a`-j`) 같은 조건에서의 AFM 단면 이미지.....	77
그림. 4-44. PEG 100 μM 의 농도조건에서 증착시간에 따라 증착된 구리 박막의 단면 SEM 이미지	78
그림. 4-45. PEG 100 μM 의 농도조건에서 증착시간에 따른 이론적증착량, 실제증착량, 전류효율....	79

표 목차

표. 3-1. 구리 전해도금을 위한 전해질의 구성.....	21
표. 4-1. pH 에 따른 R_a, R_{pv}	29
표. 4-2. pH 에 따른 확산계수.....	32
표. 4-3. 환원전위에 따른 R_a, R_{pv}	36
표. 4-4. 환원전위에 따른 확산계수.....	38
표. 4-5. 증착시간에 따른 R_a, R_{pv}	42
표. 4-6. pH 에 따른 이론적증착량과 실제증착량의 수치.....	47
표. 4-7. 환원전위에 따른 이론적증착량과 실제증착량의 수치.....	54
표. 4-8. PEG 농도에 따른 이론적증착량과 실제증착량의 수치.....	67
표. 4-9. PEG 농도에 따른 R_a 와 확산계수.....	68
표. 4-10. PEG 100 μM 의 조건에서 증착시간에 따른 R_a, R_{pv} 의 수치.....	76
표. 4-11. PEG 100 μM 의 농도조건에서 증착시간에 따른 이론적증착량, 실제증착량의 수치.....	79

1. 서론

1. 1. 개요

반도체 기술 수준은 무어의 법칙에 따라 성장하였고, 반도체 소자 간의 연결을 담당하고 있는 배선(interconnect)은 현재 극대규모집적회로(ULSI, ultra large scale integration)를 수준에 도달했다. 배선의 크기는 줄어들며 동시에 배선의 밀도가 증가함에 따라 단위 면적 당 $\sim 10^7$ 개 이상의 집적도를 나타내게 되었다. 이러한 고집적 기술이 발전함에 따라 반도체는 스마트폰과 PC 에서 나아가 전기자동차나 자율주행과 같은 기술에도 사용되고 있다.

집적회로(IC, integrated circuit)를 만들 때 기존 배선은 알루미늄(Al)을 배선 재료로 이용하였다. 집적도의 수준이 증가함에 따라 알루미늄 배선은 한계에 도달하게 되었다. 먼저 배선의 크기가 줄어든 결과로 인해 RC 지연(RC delay)현상과 전류밀도가 증가함에 따라 단선(disconnection)과 단락(short circuit)을 일으키는 일렉트로마이그레이션(electromigration)이 발생하기 때문이다. 이를 대체하고자 구리를 배선 재료로 사용하였다. 구리의 비저항은 $16.7 \text{ n}\Omega\cdot\text{m}$ 로, 알루미늄에 비해 낮은 비저항과 우수한 전기전도도를 가지고 있다. [1, 2] 하지만 기존의 알루미늄에 비해 식각이 어렵다는 단점을 해결하고자 다마신 공정(damascene process)을 이용하여 구리를 배선 재료로 사용할 수 있게 되었다. 이러한 다마신 공정은 먼저 패턴(pattern) 형성, 전해도금(electrodeposition), 평탄화(planarization)작업을 통해 일련의 공정이 마무리된다. 따라서, 높은 종횡비(aspect-ratio)의 트렌치 구조(trench structure)에 구리를 채운 뒤 화학적기계연마(CMP, chemical mechanical planarization)을 통해 평탄화 작업을 진행되는 다마신 공정은 집적회로의 개발과 반도체 기술 향상에 직접적으로 기여했다. [1-4]

종횡비가 증가함에 따라 트렌치 구조 내에 내부결함(defect)인 틈(seam)과 공공(void)을 줄이는 것이 중요 해졌다. 본 연구에서는 전해도금 중 씨앗층이 없는 직접전해도금법(direct electro-deposition)을 사용하여 가장 균일한 구리 박막의 증착 조건을 찾는 실험을 진행하였다. [5] 또한, 기존 증착 기법인 스퍼터링(sputtering), 플라즈마증착기법(plasma deposition), 화학기상증착법 (CVD,

chemical vapor deposition)에 비해 직접전해도금법은 상온과 상압에서 진행할 수 있기 때문에 박막 성장을 제어하기가 쉽고, 비교적 실험 조건이 간단하는 장점이 있다. [5-7]

하지만 실리콘(Si, silicon) 웨이퍼(wafer)위에 구리가 증착되면, 구리 원자와 실리콘 원자가 결합하여 Cu_3Si 를 형성하며 전기적 특성을 저하시키는 원인으로 지목되었다. 본 연구에서는 확산방지막을 실리콘 웨이퍼와 구리 박막사이에 증착시켜 전기적 특성을 유지하고자 시도되지 않았던 몰리브덴 확산방지막을 증착시켰다. [1, 2, 8] 확산방지막은 기계적·화학적 안정성을 가지고 있으며 높은 용융점과 전기전도성을 보유해야 한다. 몰리브덴의 경우 $2,623^{\circ}C$ 의 높은 용융점과 전기전도성을 보유하고 있어 확산방지막으로 적합하다. 실리콘 웨이퍼 위에 DC 스퍼터링(direct current sputtering)을 이용하여 몰리브덴 층을 증착하였다. DC 스퍼터링은 단차 피복성(step coverage)이 우수해 균일한 막 두께를 얻을 수 있다는 장점이 있다. [8-10]

초등각성장(superconformal deposition, superfilling, bottom-up filling)은 직접전해도금법을 적용할 때 우수한 증착 거동을 나타내기 위한 필수조건이다. 첨가제(additive)를 사용하여 전해질의 조성 제어를 통해 초등각성장 거동을 결정할 수 있다. [11, 12] 유기화합물과 무기화합물을 사용하는 첨가제는 착화합물 반응에 참여하는 리간드(ligand)를 생성한다. 이러한 리간드를 이용하면 증착물의 증착 거동과 확산속도를 제어하기 용이하다. [13, 14] 본 연구에서는 이미노디아세트산 (IDA, iminodiacetic acid)를 착화제로서 사용하였다.

전해도금을 통해 증착된 박막의 형상을 포함한 특성은 전해질(electrolyte)의 pH, 환원 전위(cathodic potential), 증착 시간(deposition time), 첨가제의 농도에 직접적으로 영향을 받는다. 따라서 본 연구에서는 전해질의 pH, 환원 전위, 증착 시간, 첨가제의 농도를 변수로서 전해도금과 전위훅기법(potential sweep method)을 사용하여 증착된 박막의 특성을 알아보았다. [15, 16]

집적회로가 마이크로 수준(micro-level)에서 나노 수준(nano-level)으로 변화함에 따라 구리 나노 박막의 접합력(adhesion)과 성능에 대한 평가 필요해졌다. 따라서 트렌치 및 비아(via) 패턴 위에 증착된 확산방지막과 전해도금된 구리 박막의 접합력 평가는 중요해졌다. 본 연구는 스크래치

저항성(scratch resistance) 및 접합 강도 측면에서 박막의 특성화에 초점을 맞췄다. Mo/SiO₂/Si(111) 기판위에 증착된 구리 박막의 특성을 다양한 크기의 다이아몬드 압압자를 사용하는 나노스크래치시험기(nano scratch tester)로 평가했다. 나노스크래치시험(nano scratch test)을 통해 각 변수에 따른 구리 나노 박막의 접착 특성을 확인하였다. 일반적으로 박막의 접합강도는 나노스크래치시험에서 구한 임계하중으로 평가된다. 임계하중은 박막파괴가 발생했을 때의 수직하중을 말하며, 마찰계수가 급격히 변할 때의 하중으로 결정된다. [17, 18]

2. 이론적 배경

2. 1. 모스펫(MOSFET, MOS field-effect transistor)

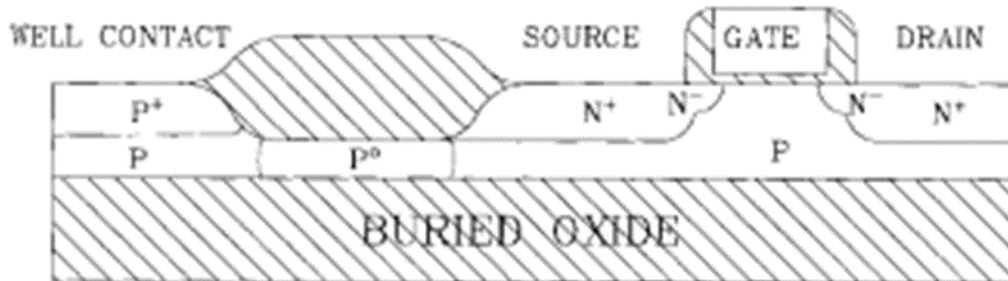


그림. 2-1. 모스펫의 구조

금속-산화막-반도체로 구성된 전계효과 트랜지스터를 모스펫이라 한다. 모스펫의 재료에 따라 구분되는 NMOS(n-channel MOS), PMOS(p-channel MOS)와 NMOS, PMOS 를 CMOS (complementary metal-oxide semiconductor)로 분류할 수 있다. 모스펫의 구조는 소스(source), 드레인(drain), 게이트(gate) 세 단자로 구성된다. 소스는 전자(electron)가 이동하여 전류(current)가 나가는 곳을 말한다. 드레인은 소스를 통해 들어온 전하가 게이트 아래 부분의 채널을 통해 흘러 나가는 곳을 말하며 전류의 흐름이 시작하는 곳이다. 게이트는 소스와 드레인 사이에서 통하는 전류를 허용 또는 차단하는 역할이다. 소스와 드레인 사이에 위치한 채널의 전도성은 게이트에 가해지는 전압에 의해 결정된다. [19]

2. 2. 내부배선(interconnect)

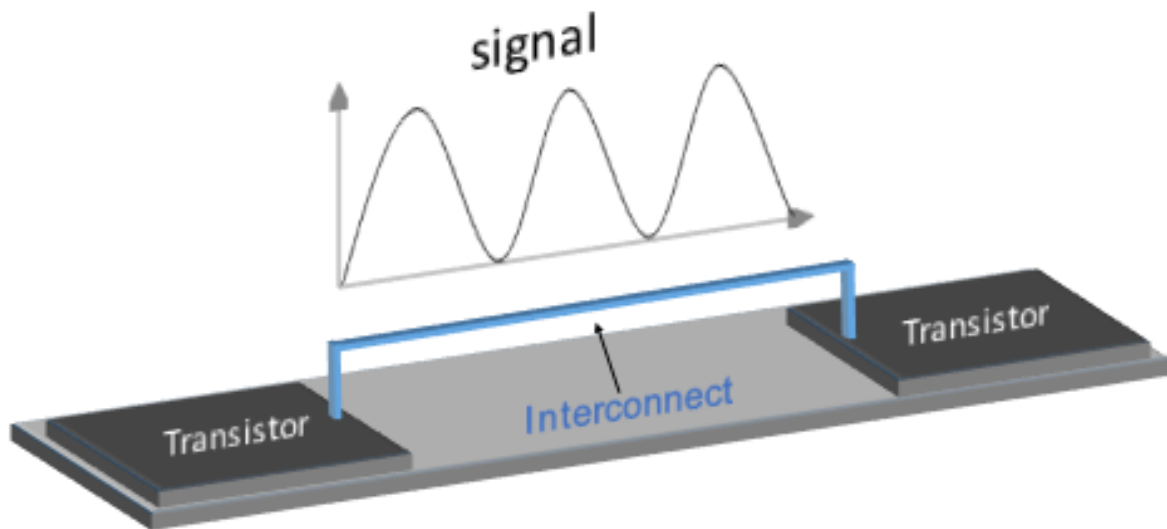


그림. 2-2. 내부배선의 개략도

집적회로 내의 내부배선은 트랜지스터(transistor)와 게이트(gate) 사이의 신호 전달과 전력 공급의 역할을 수행한다. 또한, 기능 블록(function block) 안의 신호 전달과 전력 공급을 위해 미세한 선으로 이루어져 있으며, 그 크기는 약 4 nm 수준으로 존재한다. 집적도(components per chip)가 10^7 개이상으로 증가함에 따라 내부배선은 10 ~ 20 nm 크기로 구성된다. 특히, 컴퓨터의 CPU(central processing unit)와 같은 반도체에는 일정 영역에 높은 종횡비(aspect-ratio)를 가진 층에 많은 수의 트랜지스터와 게이트가 역할을 수행하기 위해 존재한다. [7, 20]

기존 내부배선 재료인 알루미늄(Al)은 크게 2 개의 문제로 인해 구리(Cu)로 교체되었다. 먼저, 집적도의 증가로 인해 높은 종횡비를 가진 알루미늄 내부배선에서 일렉트로마이그레이션(electromigration)이 흔히 발생하게 되었다. 알루미늄 내부배선은 기판 표면에 알루미늄 박막을 증착한 뒤 식각 공정(etching process)을 통해 일련의 공정과정이 마무리된다. 구리에 비해 높은 비저항(resistivity)을 가지는 알루미늄은 신호를 전달하는 과정에서 비교적 높은 비저항으로 인해 전자가 쉽게 흐르지 못한다. 이러한 일렉트로마이그레이션은 RC 지연(RC delay)의 원인으로 지목되었다.

또한, 집적회로를 통해 오가는 신호와 전류밀도가 증가함에 따라 단선(disconnection)과 단락(short circuit)이 발생하는 문제로 인해 반도체 분야에서의 사용에 어려워졌다. [홍 14] 이러한 문제를 해결하기 위해 구리 내부배선을 도입하였다. IBM 사를 시작으로 전 세계적으로 퍼져 나간 구리 내부배선은 기존 알루미늄 내부배선의 비저항인 $27 \text{ n}\Omega\cdot\text{m}$ 보다 약 40%정도 낮은 $16.7 \text{ n}\Omega\cdot\text{m}$ 의 비저항을 가진다. 비저항은 낮을수록 우수한 전기전도도를 가지며, 신호가 전달될 때 전자가 비교적 쉽게 흐를 수 있다는 것을 의미한다. [6] 그러나 구리 내부배선의 문제점은 식각 공정에 어려움을 겪어 구리 내부배선 형성을 위한 새로운 공정을 모색했고, 다마신 공정을 통해 문제 해결하기 위해 도입된 것이 다마신 공정이다. 다마신 공정을 통한 구리 내부배선의 형성은 고집적도의 회로와 더불어 반도체 기술 수준을 한 단계 더 성장시키는 기반이 되었다. [5]

2. 3. 일렉트로마이그레이션(electromigration)

일렉트로마이그레이션이란 전자가 전도성을 가지는 물체를 이동할 때, 전자의 이동이 금속 원자 이동을 발생하는 현상이다. 전도체 내의 전자의 이동으로 인해 발생하는 전자와 멈춰 있는 금속 원자의 충돌은 또 다른 금속원자와 부딪치며 운동량 전달(momentum transfer)을 유발한다. 금속 원자는 지속적인 운동량 전달로 인해 이동한다. 금속 원자의 이동으로 인해 빈 자리에는 공공과 이동한 금속원자가 쌓여 언덕(hillock)이 생성되며 단락 또는 단선이 발생하는 원인이다. 특히, 일렉트로마이그레이션은 작은 면적의 전도체에서 쉽게 발생하는데, 극대규모집적회로와 같은 매우 조밀한 회로에서는 높은 전류밀도(current density) 및 전력 밀도(power density) 때문에 일렉트로마이그레이션이 일어나기 쉽다. 이러한 현상으로 발생한 배선의 단락 또는 단선은 반도체의 신뢰도(reliability)를 낮추고, 신호, 전력 등이 전달되지 않는 치명적인 파손이 야기한다. 나아가 제품의 수명을 감소시키며 제품의 경쟁력을 감소시키는 원인이 된다. [10] 이러한 현상은 J. R. Black 에 의해 수식화 된 식을 통해 평균 고장 시간(MTTF, mean time to failure)을 설명할 수 있다.

$$\text{MTTF} = A_j^{-n} \exp\left(\frac{Q}{k_B T}\right)$$

j 는 전류밀도, A 는 고유상수, n 은 모델상수(model parameter), Q 는 활성화 에너지, T 는 온도, K_b 는 볼츠만 상수(Boltzmann constant)를 나타낸다. 이 식을 통해 고온의 환경과 높은 전류밀도가 가해지는 조건에서 평균 고장 시간이 줄어든다는 것을 의미한다. 특히, 배선의 폭이 감소할수록 높아진 전류밀도와 사용 중 증가하는 온도로 인해 이러한 현상이 더욱 쉽게 발생하게 되는 것이다. [20, 21]

2. 4. 다마신 공정(damascene process)

다마신 공정은 내부배선이 알루미늄에서 구리로 교체됨에 따라 알루미늄 내부배선과 동일한 방법인 식각 공정으로는 내부배선 형성이 어려워 적용된 공정이다. [7] 다마신 공정은 그림. 2-3 과 같이 패턴 형성, 전해도금, 평탄화작업의 과정을 통해 진행된다. 먼저, 목적에 맞는 패턴을 형성하기 위해 식각 공정을 진행한다. 형성된 패턴에서 구리가 실리콘 내부로 구리가 확산되는 것을 방지하기 위해 산화막(SiO_2), 확산방지막(diffusion barrier layer)을 증착하며, 목적에 따라 구리 씨앗층을 증착한다. 이후 전해도금을 통해 형성된 패턴에 구리를 증착시켜 내부배선을 채운다. 마지막으로 거친 표면이나, 과잉증착된 표면을 화학적기계연마(CMP, chemical mechanical planarization)공정을 통해 제거하며 마무리된다. 앞선 일련의 과정을 반복하여 여러 층을 가진 집적회로를 형성할 수 있다. [22]

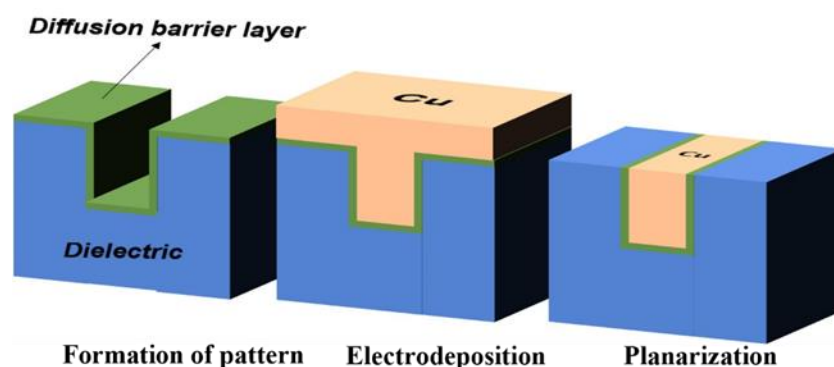


그림. 2-3. 다마신 공정 단계에 관한 개략도

전해도금을 통해 내부배선을 형성 시 화학기상증착법(CVD, chemical vapor deposition)과 같은 타 공정보다 결함이 적게 증착이 가능하여 피복률(coverage)이 우수하다. 특히, 높은 종횡비의 내부배선의 경우 측면의 증착이 바닥면의 증착보다 더디게 이루어져 초등각성장이 가능하며, 대표적인 내부결함인 틈이나 공공의 발생을 방지한다. [20]

2. 5. 전해도금(electrodeposition)

전해도금은 대표적인 전기화학 증착법이다. 기본적으로 전기화학 셀(cell)을 통해 반응이 발생하며, 셀은 전해질(electrolyte), 산화전극(anode), 환원전극(cathode), 도선으로 구성된다. 따라서 전해도금의 원리는 산화-환원반응을 통해 전해질 내의 발생하는 전기화학반응으로 금속 이온을 금속으로 환원시키는 것이다. 전해도금을 통해 증착된 금속의 경우 우수한 표면 형상을 얻을 수 있다면, 또 다른 공정인 전해채취(electrowinning)의 목적은 금속의 환원 반응 자체에 목표를 두고 있다는 차이점이 있다. 이러한 전해도금의 장점은 간편하게 조작할 수 있고, 상온·상압 조건에서 증착이 가능하여 비용이 저렴하다. 또한, 빠른 반응속도를 통해 고순도의 금속을 단시간 내에 증착할 수 있다.

환원전극은 작업전극(working electrode)라고도 부르며, 금속의 환원반응을 통해 도금을 시켜주고 싶은 물체와 연결한다. [4, 8] 전해질과 환원전극의 계면에서 존재하는 금속 이온이 전자를 받아 금속으로 환원되는 원리로 도금 과정이 진행된다. 산화전극은 환원전극과 대응하는 역할로 전극으로 상대전극(counter electrode)라고도 하며, 백금족원소과 같이 반응성이 낮은 금속을 주로 사용한다. 산화전극에서 수소반응이 일어나 수소기체가 발생하도록 자리만 빌려주는 역할을 한다. 또한, 산화반응을 통해 전해질의 농도를 일정하게 유지하고자 기타 다른 금속을 사용하기도 한다. [9, 10, 23]

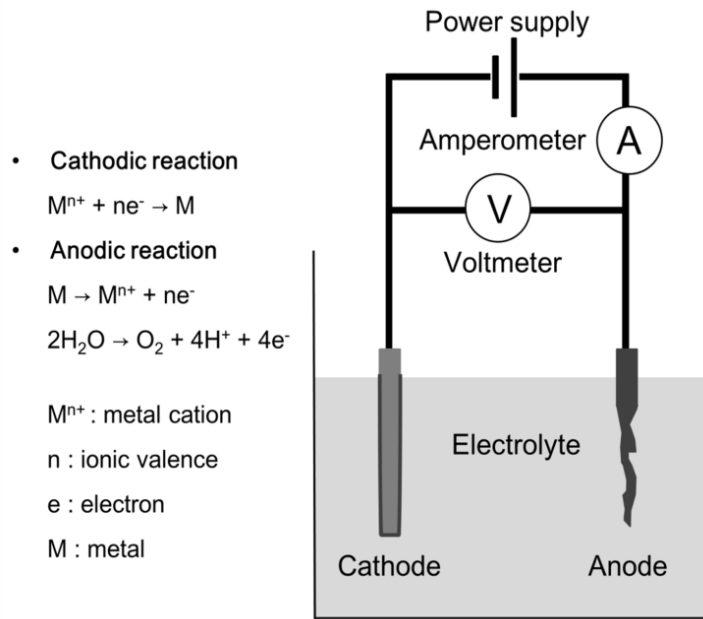


그림. 2-4. 전기화학 셀의 네가지 구성요소와 대표적인 산화-환원반응식

그림. 2-4 와 같이 전기화학 셀에 전류 또는 전압이 전류계(amperometer)와 전압계(voltmeter)에 각각 인가하기 위해 전원 공급 장치(power supply)를 이용한다. 반응을 조절하여 원하는 전기화학 실험을 구상할 수 있다. 전류를 변수로 조절할 경우 일정한 전압을 유지하며, 입력하는 전류에 따라도출되는 전압 변화로 전기화학반응을 해석한다. [23] 특히 전류를 조절하며 다량의 금속을 얻을 수 있는 이유는 페러데이 법칙(Faraday's law)에 따라 가해진 총 전류의 양이 전해도금량과 연관이 있기 때문이다.

$$h = \frac{ita}{zF\rho}$$

(h: 증착된 두께, i: 전류밀도, t: 전류가 가해진 시간, a: 원자량, z: 반응에 참여한 전자 수, F:

페러데이 상수, ρ: 밀도)

페러데이 법칙을 통해 계산된 이론적 증착량과 실제 증착된 도금층의 두께의 비를 전류효율로 계산이 가능하다. 수소환원과 같은 반응은 증착 시 다른 반응에 전자 소모를 유발하므로 비교적

전류효율이 낮다.

$$\text{Current efficiency}(\%) = \frac{h_{\text{measured}}}{h_{\text{theoretical}}} \times 100$$

2. 5. 1. 전류밀도와 전위의 관계

전해도금에서 전류밀도와 전위의 관계에 따라 다른 물성을 가진 도금층이 나타나기 때문에 전류밀도와 전위의 관계를 해석하는 것이 중요하다. 흔히, 표면 거칠기가 높은 수지형상, 분말형상은 높은 전류밀도의 조건에서 주로 형성된다. 이는 높은 종횡비를 가지는 10 ~ 20 nm 폭에서 구리의 초등각 성장에 좋지 않은 영향을 준다. 따라서 전류밀도와 전위 최적의 값을 설정하여 구리가 초등각 성장을 시켜주는 것이 중요하다. [8]

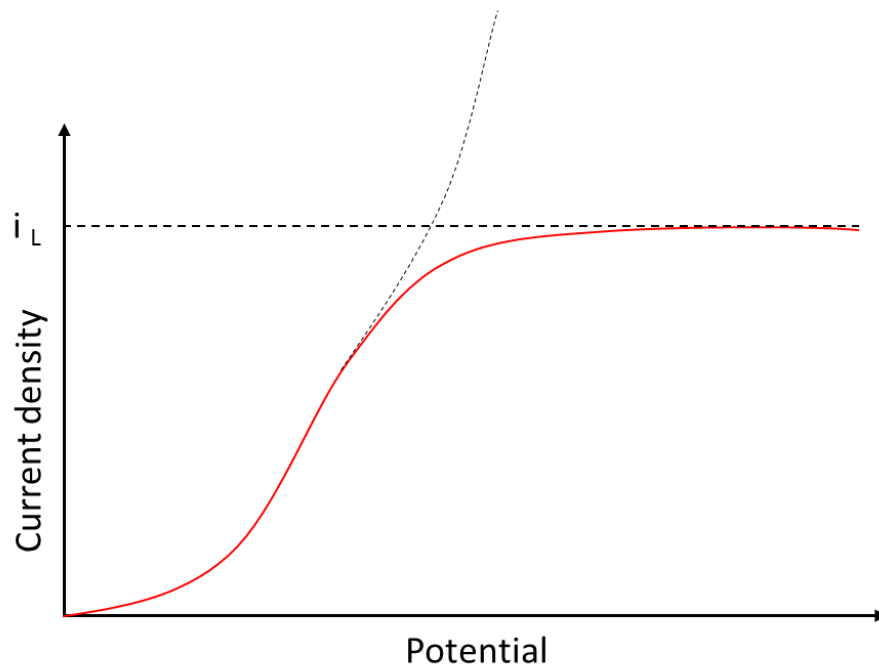


그림. 2-5. 전위의 변화량에 따른 전류밀도의 변화

그림. 2-5 는 전위의 변화에 따른 전류밀도의 변화를 나타낸 곡선이다. 전류밀도가 일정 전위를 지난 시점에서 i_L 로 수렴하게 되는데 이때의 전류밀도를 임계전류밀도(i_L , limited current density)로 표현한다. i_L 이 일정하게 유지되는 이유는 계면의 전기이중층(electrical double layer)에서 반응물이 거의 없기 때문이다. 이는 아래의 butler-volmer 식을 통해 더욱 자세히 설명할 수 있다. [11]

$$i = i^{\circ} \left(e^{\frac{\alpha_a n F \eta}{RT}} - e^{-\frac{\alpha_c n F \eta}{RT}} \right)$$

(i : 전류밀도, i° : 교환전류밀도, α : 대칭인자, F : 패러데이 상수, η : 과전위, R : 기체상수, T : 온도)

butler-volmer 식은 평형상태의 전위에서 벗어난 전위인 과전위와 전류밀도 사이의 관계에 대해 설명한 식이다. 과전위가 증가함에 따라 전류밀도 직선함수의 관계를 따른다. 이는 비교적 적은 과전위($|\eta| \ll 1$)로 인해 전자이동저항(charge transfer resistance)이 있으나 매우 미약하다. 이러한 전자이동저항은 다음과 같은 관계를 가진다. [24]

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi^{\circ}}$$

(R_{ct} : 전자이동저항, R : 기체상수, T : 온도, F : 패러데이 상수, i° : 교환전류밀도,

n : 반응에 참여한 전자수)

그림. 2-5 와 같이 비교적 큰 과전위($|\eta| \gg 1$)가 가해지면 전류밀도는 지수 함수의 관계를 나타내는 이유는 다음과 같다. 전위가 증가하면 증가된 활성화 에너지(activation energy)로 인해 과전위가 더욱 증가하게 되며, 이때의 과전위를 활성화 과전위(activation overpotential)이라 부른다. 반응이 진행됨에 따라 금속 이온과 같은 반응물이 줄어들어 보다 더 큰 과전위를 가해주어야 일정한 반응속도를 얻을 수 있다. 이 과정을 통해 전류밀도는 지수 함수 관계를 나타내며, 이 구간을 활성화 지배(activation controlled)영역으로 부른다. [9, 24]

또한, 전해질과 전기이중층 사이에서의 반응물 농도가 0 에 가까워지며 임계전류밀도에 가까워진다. 이는 전극 반응의 속도에 비해 반응물이 전극 표면으로 이동하는 속도보다 빠르기

때문에, 전류밀도의 값이 상대적으로 제한되기 때문이다. 이 때 발생하는 금속 이온 이동과 같은 질량이동(mass transport)은 이동(migration), 확산(diffusion), 대류(convection)의 영향을 받으며, 질량이동이 일정한 전류를 유지시키는 지배적인 효과로 작용한다. 이 중 확산으로 인해 전해질에서 전극 표면으로 금속 이온이 이동하는 주된 원인이다. 따라서, 이 구간을 확산 지배(diffusion controlled)영역이라고 부르며 확산속도에 의해 전류의 값이 결정된다. [9]

2. 6. 전기화학기법

2. 6. 1. 선형 훔기 전압전류법(LSV, linear sweep voltammetry)

대표적인 전위훔기법은 선형훔기전압전류법과 순환전압전류법이 있다. 선형훔기전압전류법은 특정 구간 내의 전위를 일정한 속도로 변화시켜 전류의 변화량을 확인하는 방법이다. [7, 8, 22, 25] 아래의 그림. 2-6 와 같이 시작전위($E_{initial}$, initial potential)에서부터 마지막전위(E_{final} , final potential)까지 전위를 인가해줄 때, 일정한 훔는 속도(scan rate)를 유지시켜주는 방법이다.

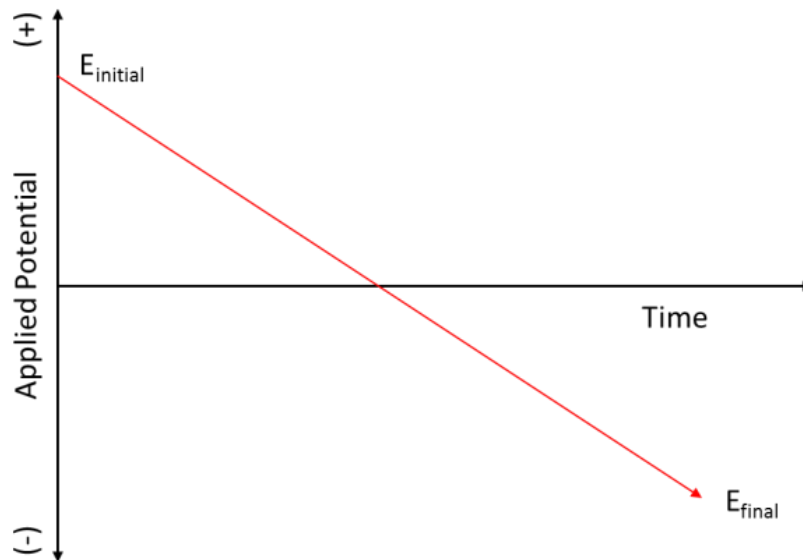


그림. 2-6. 선형훔기전압전류법에서 시간에 따른 전위의 변화량에 대한 개략도

전위가 일정하게 증가하면서 셀 내의 전극에서의 산화·환원반응이 발생하며 전극반응에 대한 전류가 측정된다. 발생하는 전극반응에 따라 그림. 2-7 과 같이 변칙적으로 전류가 측정된다.

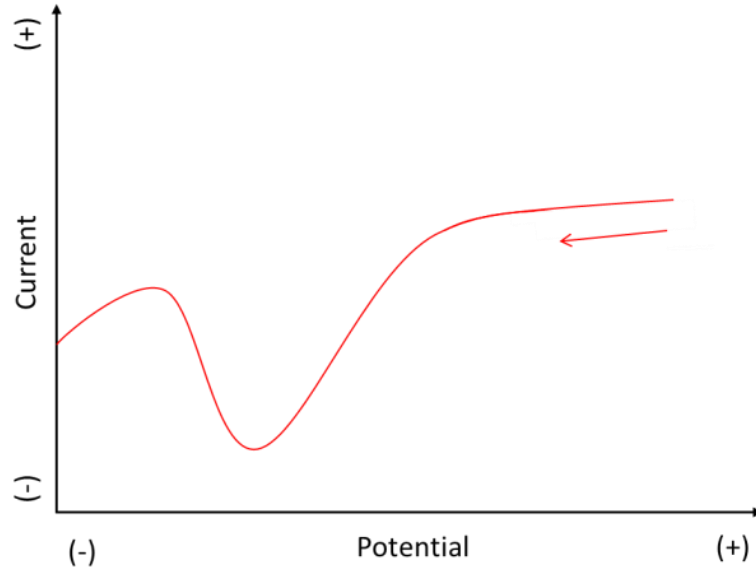


그림. 2-7. 선형홀기전압전류법에서 나타나는 변칙적인 전류의 변화

전위가 인가될 때, 초기 전류는 미세한 변화가 나타난다. 이와 반대로 인가되는 전위의 크기가 증가하면서 변칙적으로 급격한 전류의 변화가 발생한다. 비교적 높은 전위에서는 그림. 2-5 에서 설명한 것처럼 반응물의 농도가 0 에 가까워지며 이에 따라 전류가 급격하게 감소하는 정점(peak)형태를 나타낸다. 이러한 변화는 전해질 내에 존재하는 금속 이온, 첨가제의 종류와 농도에 따라 달라지며, 전기화학적 해석의 중요하게 적용된다. [22, 26]

2. 6. 2. 순환전압전류법(CV, cyclic voltammetry)

순환전압전류법이란 LSV 에 대해 다른 방향으로 시행하여 순환·반복하는 것이다. CV 는 순환·반복과정을 통해 산화 영역과 환원 영역에서 발생하는 반응에 대해 모두 관찰할 수 있으며, 전기화학 반응을 해석할 때 사용하는 기법 중 가장 대표적인 기법이다. CV 실험은 초기전위에서 한계전위(limited potential) 사이를 구간으로 설정하여 전위에 따른 전류의

변화량을 훑은 뒤, 반대 방향으로 재진행한다. [7, 27]

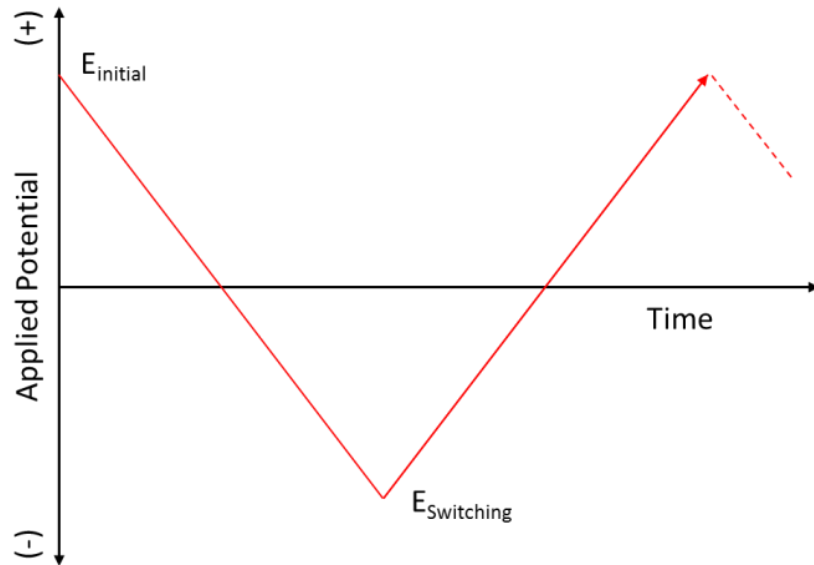


그림. 2-8. 순환전압전류법에서 증가하는 시간에 따른 전위의 변화량

그림. 2-8 과 같이 전위는 양의 방향과 음의 방향을 반복하며 증가한다. 양의 방향에 나타난 정점은 산화 반응에 관한 것이며, 이는 다시 그림. 2-9 와 같은 곡선으로 나타낼 수 있다. 그림. 2-9 에서 나타나는 정점은 2 가지로 환원에 대한 정점은 아래, 산화에 대한 정점은 위쪽에 위치해있다. 이러한 정점이 발생하는 전위를 통해 금속 이온의 산화·환원반응에 대해 짐작할 수 있다.

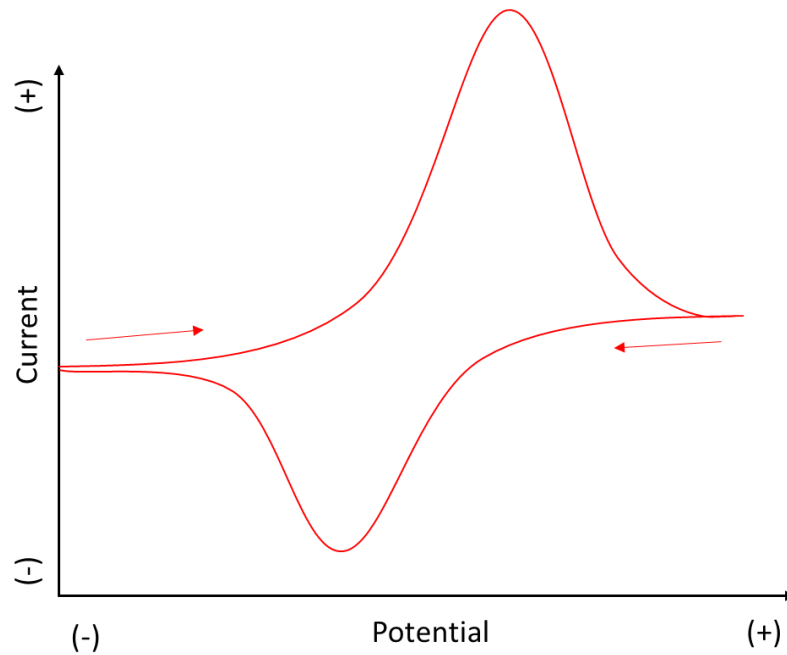


그림. 2-9. 전위와 전류의 상관 관계에 관한 순환전압전류법의 개형

그림. 2-9 에 나타나듯 전위가 음의 방향을 따라 일정 값에 도달하여 정점에 수렴하면 과전위가 증가하며 환원전류가 증가하기 시작한다. 전위가 음의 방향을 따라 더욱 증가하여 정점을 지나면 전극과 전해질 계면의 반응물이 결핍으로 인해 이전보다 감소된 전류가 측정된다. 이후 방향을 바꾸어 전위 값이 음의 방향으로 흐르면 전류는 감소하다가 환원 전류의 정점이 나타나게 된다. [8, 10]

정점에서 발생하는 전극반응은 확산속도에 따라 달라진다. 이러한 현상은 Randles-Sevick 식을 통해 설명할 수 있다. Randles-Sevick 식을 통해 전류밀도와 훅기 속도 사이의 관계를 이용하여 확산 계수(diffusion coefficient)를 구할 수 있으며, 확산 속도를 유추할 수 있다.

$$i_p = 0.4463 nFAC \left(\frac{nFvD}{RT} \right)^{\frac{1}{2}}$$

(i_p : 최대허용전류, n: 반응에 참여하는 전자수, A: 전극면적, F: 패러데이 상수, D: 확산 계수,

C: 전해질의 농도, v : 흘기 속도, R: 기체 상수, T: 온도)

2. 6. 3. 대시간전위차법(Chronoamperometry)

대시간전위차법(Chronoamperometry)는 시간을 달리하여 전류를 측정하는 전기화학기법이다. Chronoamperometry 는 일정한 전위를 가해주며 셀 내의 작업전극과 기준전극 사이 전류의 수치를 일정전위기(potentiostat)를 사용하여 도출할 수 있다. 또한, 확산 계수를 유추하여 전해질과 전극 사이 반응을 속도론적으로 해석할 수 있다.

대표적인 Chronoamperometry 의 예시는 그림. 2-10 와 같이 볼 수 있다. 첫 번째 그림을 보면, 5 가지의 다른 일정 전위를 가해줄 때, 제일 아래의 그림과 같이 시간에 따른 5 가지의 다른 전류 곡선이 나타난다. 1 의 전위가 가해질 때, 전류가 0 인 것을 알 수 있는데, 이를 통해 환원반응이 발생하지 않는 것을 알 수 있다. 환원반응은 2 번과 3 번의 전위를 인가한 경우 발생하지만, 전극 표면에 잔존하는 환원종에 의해 인가한 전위값에 따라 달라진다. 그러나 전극 주변의 반응물이 반응하여 전극 표면에는 반응물이 존재하지 않는 경우는 4 번과 5 번의 전위를 가해주었을 때로 설명할 수 있다. 이러한 경우는 확산에 의해 반응 속도를 결정하며, 가해진 전위와 관련 없는 거동이 발생한다. 따라서 확산속도에 의해 전류의 값이 결정되며, 동일한 확산속도를 가지면 동일한 시간대 전류관계를 나타낸다. 이처럼 전해질과 전극 사이에서 발생하는 반응이 가역 반응이라 가정하고 전극에 충분한 음의 전위가 인가될 때, Cottrell

equation 을 통해 전극 반응의 확산 계수를 예측과 더불어 전극 반응의 속도론적 해석이 가능하다. [28]

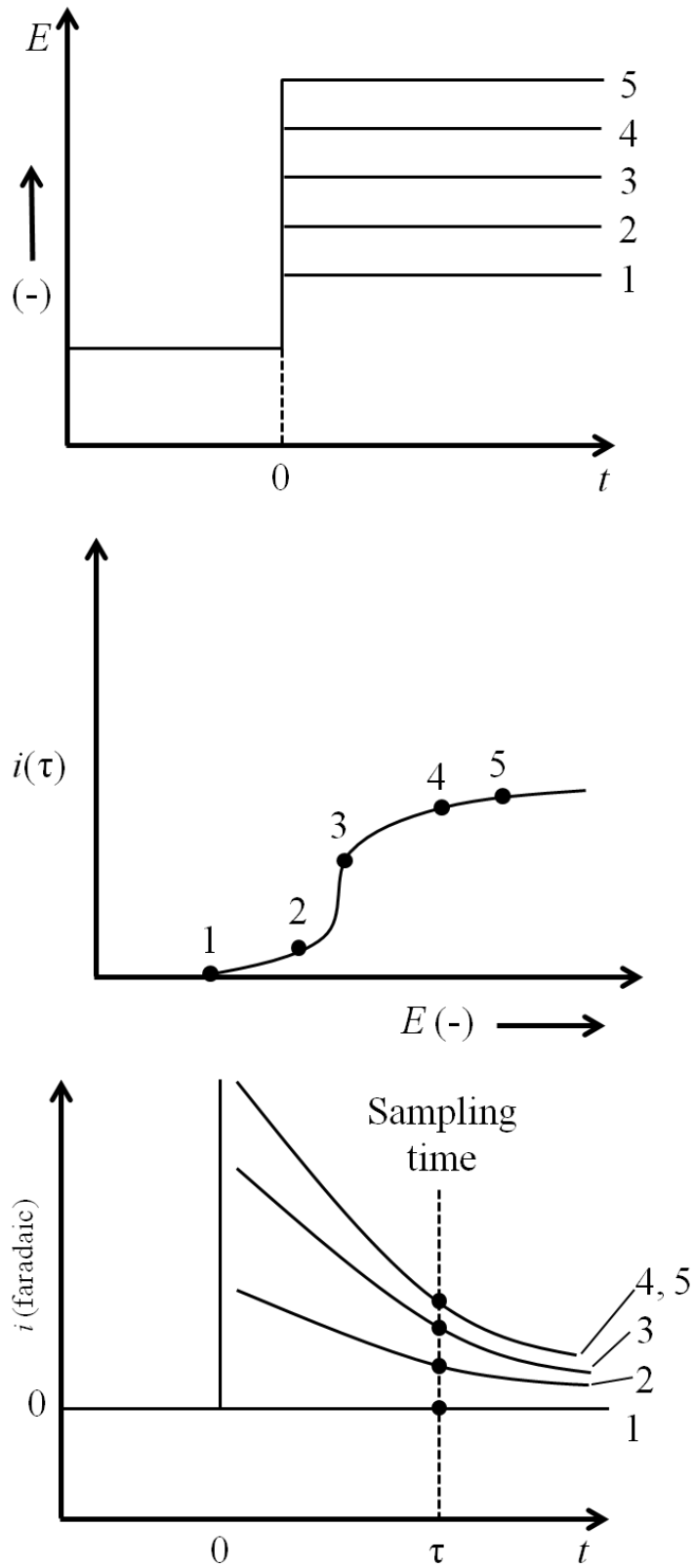


그림. 2-10. 대시간전위차법에서 시간에 따른 전류의 관계

2. 7. 첨가제(Additives)

증착물의 특성을 개선하거나 향상시키기 위해 다른 물질에 가해지는 물질을 첨가제라고 한다. 일반적인 첨가제는 금속염, 전도도염 pH 완충제, 양극의 용해 촉진을 위해 사용하는 촉진제 등이 있다. 또한 이러한 전해도금의 물성이나 특성을 향상시키기 위해 광택제, 착화제, 억제제, 이온봉쇄제 등을 사용한다. [29]

2. 7. 1. 착화제(complexing agent)

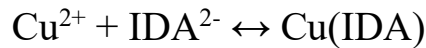
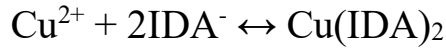
착화제는 리간드(ligand)를 형성하여 금속 이온과의 반응을 통해 착화물을 이루는 첨가제를 말한다. 따라서 반응의 주로 참여하는 리간드는 유기화합물(organic compounds)로 이루어진다. 리간드와 금속 이온 반응할 때, 금속 이온을 중심으로 배위 결합을 이룬다. 또한, 이러한 반응의 세기는 열역학적 평형상수(equilibrium)로 나타낼 수 있는 친밀도 (affinity)를 통해 나타낸다. [23] 이러한 평형상수는 안정화상수로도 불리며, $M + L \leftrightarrow ML$ 의 반응에서 다음과 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]}$$

(K: 안정도 상수, M: 금속이온, L: 리간드)

K 값은 흔히 $\log K$ 로 사용하며, 온도 및 이온의 결합강도(ionic strength)에 의존하기 때문에 같이 표기해 준다. [30-32] 이러한 착화제는 complexing agent, chelating agent, chelant, chelator, sequestering agent 등 다양한 표현방법을 가지고 있지만, 해당 논문에서는 complexing agent 로 표기하였다.

본 연구에서는 착화제로 이미노디아세트산(IDA, iminodiacetic acid)을 착화제로 사용하였다. IDA 는 전해질 내에서는 수용액에서 구리와 아래의 반응식을 통해 착화물을 형성한다.



Cu(IDA)₂ 를 형성할 때의 log K 값은 5.65 이며, Cu(IDA)를 형성할 때의 log K 값은 10.55 라고 보고되고 있다. 낮은 안정화 상수를 가지는 착화물은 형성되기가 어렵고, 또한 너무 높은 안정화 상수값을 가지면 그만큼 구리와 IDA 의 결합이 강해 증착 시 분해되지 않아 증착이 어렵다. IDA 를 화학식에 따라 2 차원으로 구조화하면 그림. 2-11 과 같이 표현할 수 있으며, 분자량은 133.10 g/mol, 화학식은 C₄H₇O₄ 로 표현한다. [3, 5]

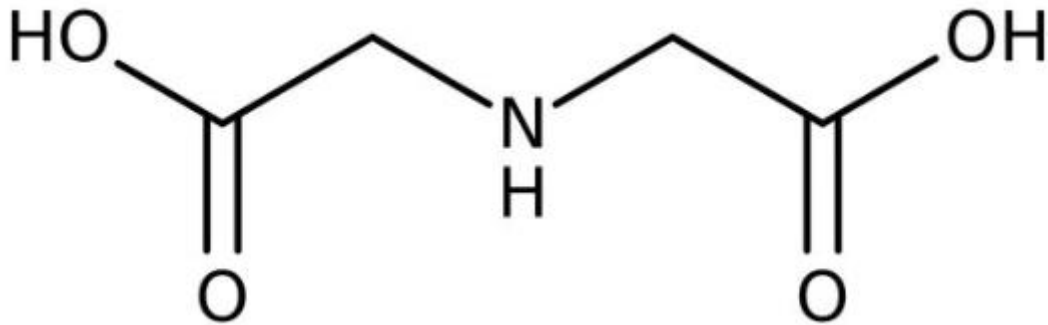


그림. 2-11. IDA 의 분자구조

2. 7. 2. 억제제(Suppressor)

구리의 초등각 성장을 위해 착화제를 포함해 다른 여러가지의 첨가제를 사용한다. 이러한 첨가제 중 억제제, 가속제(accelerator), 평탄제(leveler)를 대표적으로 사용한다. [강 6] 전해도금액에서 첨가제와 금속이온들이 반응하기 보다는 전극표면에 흡착하여 표면 증착에 영향을 끼친다. 억제제의 경우에는 표면에 흡착하여 금속 이온들이 표면에 환원될 때 물리적으로 환원 반응이 일어나기 어려워진다. 대표적인 억제제로는 폴리에틸렌 글리콜(PEG, polyethylene glycol), 폴리프로필렌 글리콜(PPG, polypropylene glycol) 등이 있으며 본 연구에서는 PEG 를 사용하였다. 이러한 억제제는 구리 전해도금 시 반응속도를 낮추어 미려한 표면을 증착하는데

사용한다. [33, 34]

2. 8. 나노스크래치시험(Nano scratch test)

박막의 특성 중 은 박막을 사용하는데 있어 매우 중요하게 고려된다. 서로 다른 두 가지의 물질 사이에서 결합력을 밀착력으로 정의하며, 두 물질 사이의 결합을 끊어내기 위해 필요한 응력을 밀착강도로 정의하고 있다. 박막의 밀착력을 측정하기 위한 방법 중 대표적인 방법이 스크래치시험과 압입시험이다. 특히 스크래치시험은 증착된 박막의 표면에서 박리가 일어나기 위해 스크래치 저항을 확인할 수 있는 시험 방법이다. 박막의 수준이 점점 미세해짐에 따라 스크래치시험 또한 미세한 수준에서 진행되고 있으며, 현재 나노 수준을 가지는 박막의 특성평가는 아직까지는 부족한 현실이다.

스크래치시험은 다이아몬드 압입자를 이용하여 수직하중을 일정하게 가해주거나 또는 수직하중을 증가시키며 박막을 긁어서 스크래치 저항을 측정하는 방식이다. 나노스크래치시험을 진행하면 박막이 기판에서 분리되어 수평하중이 급격히 증가하는 지점이 발생한다. 이때의 수직하중을 임계하중으로 결정한다. 이러한 이유는 시험 도중 가해지는 수직하중으로 인해 소성변형이 발생하며, 계면에서의 수평하중으로 가해지기 때문이기 때문이다. 또한, 나노스크래치시험이 진행되는 동안 열팽창계수가 일시적으로 증가하는 구간이 나타나는데, 이를 박막의 박리나 파괴 거동으로 판단한다. [35]

3. 실험 방법

3.1. 전해액 조성 기반 구리 전해 도금을 위한 시편 준비

6 인치 실리콘 웨이퍼에 350 nm 의 두께를 갖는 실리콘 산화막(SiO_2)과 30 nm 두께의 몰리브덴(Mo) 확산방지막을 증착하여 실험을 진행하였다. 몰리브덴의 경우 DC 스퍼터(SRN-120, SORONA)를 이용하여 확산방지막으로 사용하였다.

3.2. 실험 준비

① 구리 전해도금액 준비

황산구리($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, copper sulfate)와 착화제인 IDA 를 이용하여 구리 전해도금액에 사용했다. 용액의 부피는 300 mL 로 고정하였고, 수산화칼륨(KOH, potassium hydroxide), 황산(H_2SO_4 , sulfuric acid)을 사용하여 용액의 pH 를 조절했다. 억제제로는 PEG 를 사용하였다.

② 전극(electrode) 구성

작업전극으로 사용된 시편은 2 x 1.5 cm 로 절단한 뒤 일정면적만을 노출하고자 테플론 하우징(teflon housing)을 이용하였다. 그림. 3-1 과 같이 테플론 하우징은 1.1 cm 의 지름을 가지며, 시편과 테플론 하우징 사이 동일한 면적을 가지는 고무링을 사용하여 전해질이 테플론 하우징 내부로 스며들지 않도록 방지하였다. 이후 테플론 하우징을 로테이터(rotator)에 연결하여 실험을 진행하였다. 판 형태의 구리 전극을 상대전극(counter electrode)으로 사용하여 전해질 내의 구리 이온의 농도를 동일하게 유지하였고, 두 전극 간의 전위차를 측정하기 위해 Ag/AgCl 을 기준전극(reference electrode)으로 사용하였다.

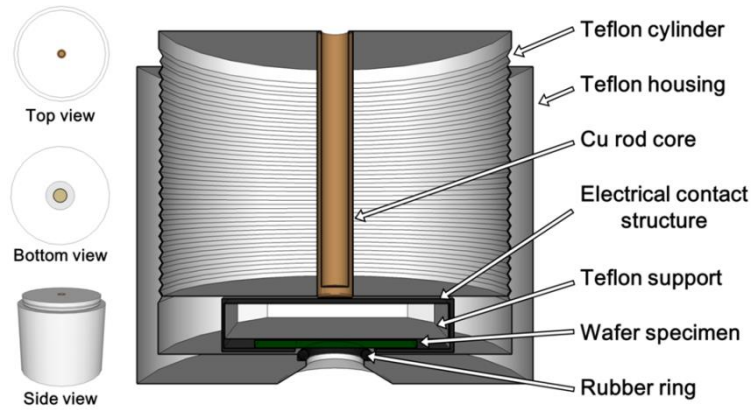


그림. 3-1. 작업전극으로 사용하는 테플론 하우스

표. 3-1. 구리 전해도금을 위한 전해질의 구성

화학 시약	분자식	농도 (M)	용도
Copper sulfate	CuSO_4	0.01	구리 이온 원료
Iminodiacetic acid	$\text{C}_2\text{H}_3\text{NO}_2$	0.1	착화제
Potassium hydroxide	KOH	-	pH 조절
Sulfuric acid	H_2SO_4	-	pH 조절
Polyethylene glycol	$\text{C}_{2n}\text{H}_{4n+2}\text{O}_{n+1}$	-	억제제

황산구리와 IDA 는 농도 변화에 따른 증착 거동을 알아보기 위해 변수로 설정하고 각각 0.05 M 과 0.1 M 을 첨가한 조건과 0.01 M 과 0.1 M 을 첨가한 조건에 대해서 연구를 실시하였다.

3. 3. 전해도금 실험

① 3 전극 셀 구성

전해도금에 사용한 모든 전극의 표면을 먼저 초순수(DI water, deionized water)로 세척을 뒤 질소 (N_2)를 사용하여 말려준 뒤 전해질에 담귀 3 전극 셀을 구성하였다. 모든 전극은 서로 가까이 위치시켰으며, 오차를 줄이기 위해 매 실험 시 전극 간 거리를 일정하게 유지했다.

② 일정전위기(potentiostat/galvanostat)

일정전위기(Interface 5000E, Gamry Instruments)를 사용하여 전해도금 실험을 진행하였다. 이러한 일정전위기는 인가 전류, 전위에 대한 결과값을 데이터로 변환시키는 역할을 한다.

3. 4. 전해도금 결과로부터의 분석

3. 4. 1. 전기화학적 분석

각 실험에서 사용된 CV 를 이용하여 다양한 해석을 진행하였다. 먼저 최적의 증착조건을 확인하기 위해서 정점을 확인하였다. 이렇게 확인된 정점을 기준으로 chronoamperometry 를 진행하였으며, 구해진 이론적 증착량과 실제 증착량을 전류효율로 계산하였다. PEG 를 사용하여 증착한 실험의 경우에는 CV 를 통해 최적의 PEG 농도를 계산하였다.

3. 4. 2. 미세구조 분석

증착된 박막의 표면과 단면은 스퍼터 증착장치(E-1045, HITACHI)를 사용해 백금(Pt)를 도금한 뒤 미세구조를 관찰하였다. 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, field emission scanning electron microscopy, SU8200, HITACHI, JSM-7600F, JEOL)을 이용하여 표면 형상(surface morphology) 분석을 진행하였다. 실리콘의 낮은 전기전도도를 보완하기 위해 시편 홀더와 표면 일부분, 웨이퍼 뒷면에 카본테이프를 연결하였다.

3. 4. 3. 표면거칠기 분석

증착된 구리 박막의 표면거칠기(surface roughness)를 측정하고자 원자간력현미경(AFM, atomic force microscopy, XE-100, Park systems)을 사용하였다. 비접촉모드를 사용하여 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 의 면적을 측정하였다.

3. 4. 4. 스크래치 저항 측정

구리 박막의 스크래치 저항을 측정하고자 나노스크래치시험기(nano scratch tester, NST, CSM

Instruments)를 사용하였다. 스크래치 시험의 경우, 원추형의 다이아몬드 압입자를 이용하여 0.25 mN 에서 30 mN 까지 하중을 증가시키며 실험이 진행되었다. 또한 스크래치 길이는 1 mm 를 측정하였으며 1mm/min 의 속도로 진행되었다. 또한, 각 조건은 총 5 회 측정하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

4. 1. pH 에 따른 전해도금 실험

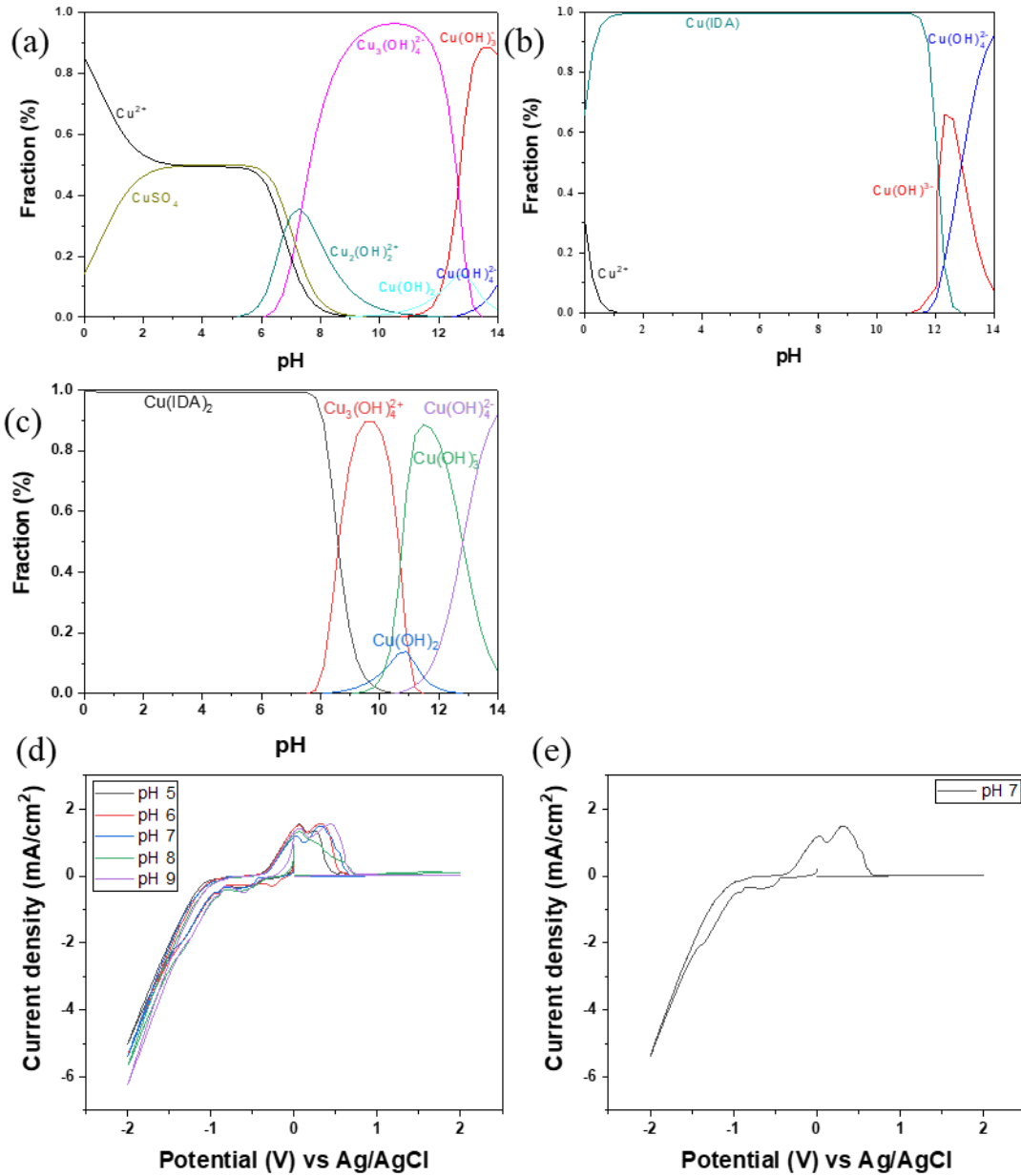


그림. 4-1. (a) IDA 를 첨가하지 않았을 때의 화학평형상태도, (b), (c) IDA 를 첨가했을 때의 화학평형상태도((b)의 $\log K$: 10.55, (c)의 $\log K$: 5.65), (d) 전해질의 pH 조건에 따른 CV, (e) pH 7 조건에서의 CV

그림. 4-1(a)는 0.01 M 의 CuSO_4 의 전해질에서 예상되는 화학평형상태도이다. 그림. 4-1(a)을 통해 IDA 를 첨가하지 않았을 때 증착에 관여하는 환원종이 달라지는 것을 확인할 수 있다. IDA 를 첨가하게 되면 그림. 4-1(b), (c)와 같이 다른 화학평형상태도를 확인할 수 있는데, 이때 화학평형상태도를 계산하기 위해 구리와 IDA^{2-} 와 IDA^- 의 반응을 기준으로 진행하였다. 각각의 반응은 $\text{Cu}^{2+} + \text{IDA}^{2-} \rightarrow \text{Cu}(\text{IDA})$ 와 $\text{Cu}^{2+} + 2\text{IDA}^- \rightarrow \text{Cu}(\text{IDA})_2$ 로 반응하며 이 때의 안정도상수(log K)는 각각 10.55 와 5.65 이다. 따라서 반응이 일어날 때 $\text{Cu}(\text{IDA})$ 의 착화물이 형성되는 것이 더욱 우세한 반응이다. 이를 통해 얻어진 그림. 4-1(b)을 보면 pH 12 이하의 조건에서 관계없이 $\text{Cu}(\text{IDA})$ 가 우세하게 환원종으로 작용되며, 그림. 4-1(c)의 경우에는 pH 에 따라 달라지는 환원종으로 인해 IDA 가 증착에 우세하게 작용될 것이라 판단하기 어렵다.

그림. 4-1(d)은 pH 를 달리하여 진행한 CV 에 대한 결과이다. pH 조건에 관계없이 CV 곡선은 매우 유사하며 -0.6 V, -1.0 V 및 -1.2 V 근처에서 3 개의 구별 가능한 정점이 나타난다. pH 6 은 다른 pH 조건과 달리 -0.5 V 이전에 정점이 한 번 발생했다. -0.6 V 와 -1.0 V 부근에서 구리가 환원되었고, 이로 인해 정점이 발생했다. IDA 를 넣게 되면 환원전위가 이전보다 더 높아지기 때문에 -0.6 V 전위에서 $\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}_{(s)}$ 반응이 일어난다. -0.8 V 이후 발생한 정점은 IDA 가 반응 참여하여 $\text{Cu}^{2+} + \text{IDA}^{2-} \rightarrow \text{Cu}(\text{IDA})$ 의 반응을 통해 $\text{Cu}(\text{IDA})$ 의 환원된다. 따라서 IDA 가 증착에 작용하는 영향을 확인하고자 이후 chronoamperometry 를 진행할 때 -1.0 V 의 조건에서 전해도금을 진행하였다. 환원전위가 더욱 증가하여 -1.4 V 를 지나며 수소가 발생하게 되었고 이로 인해 정점이 발생하였다. 이러한 수소발생은 Cu 박막의 표면이 균일한 형태를 갖지 않는다는 것을 의미한다. 환원영역에서 끝낸 이후 시편의 표면을 관찰하면 수소가스가 물방울을 생성하여 산화가 발생하지 않는 영역이 발생하였고, 측면에서부터 산화가 발생하였다. [36, 37]

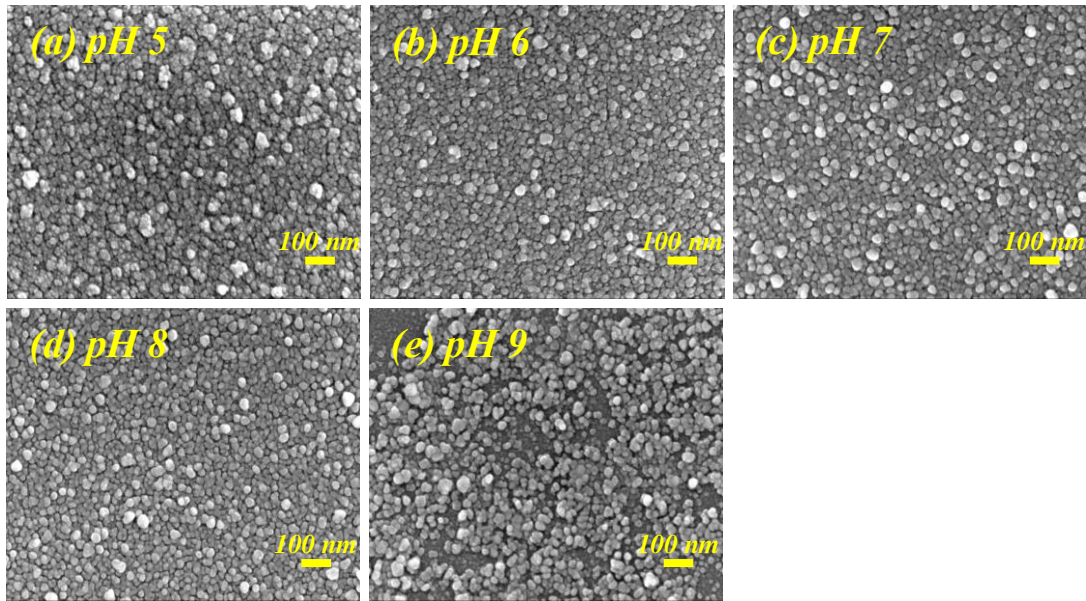


그림. 4-2. 전해질의 pH 를 달리하여 -1.0 V 의 인가 전위를 30 초 동안 가한 구리 박막의 표면

그림. 4-2 은 -1.0 V 에서 pH 를 달리하여 30 초동안 증착한 결과이다. 최적의 증착조건을 확인하고자 구리 클러스터의 면적 밀도, 크기 분포, 표면 거칠기에 대해 고려하였다. 5 가지의 pH 조건에서 Cu 핵의 크기에는 큰 차이가 없었다. 그림. 4-3 의 current transient curve 에서 볼 수 있듯이 pH 가 증가할수록 전류 밀도는 증가하지만 전류 밀도의 차이가 거의 없기 때문에 Cu 증착 시 인가되는 전류 밀도의 차이가 거의 없는 것으로 판단된다. pH 5 와 9 의 경우에는 다른 조건에 비해 비교적 불균일한 필름 형태를 가졌다. 또한, pH 6, 7, 8 에 비해 pH 5, 9 의 핵 크기가 더욱 큰 것을 확인하였다. pH 6, 7, 8 의 조건에서 증착된 시편은 크기 분포에 큰 차이가 없었기 때문에 최적의 조건을 찾기 위해 Cu 박막의 표면거칠기와 전해질에서 반응의 확산계수를 비교했다. [10, 38]

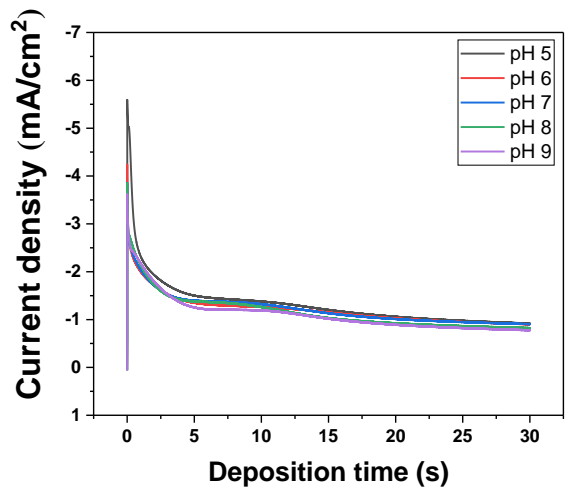


그림. 4-3. pH 에 따른 current transient curve

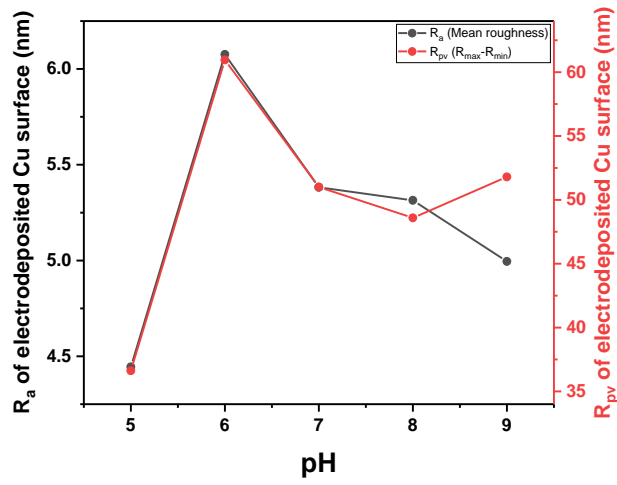


그림. 4-4. pH 에 따른 표면거칠기

표. 4-1. pH 에 따른 Ra, Rpv

pH	5	6	7	8	9
R_a (nm)	4.445	6.076	5.382	5.314	5.643
R_{pv} (nm)	36.617	60.956	51.008	48.588	56.001

구리 박막의 표면거칠기는 그림. 4-4 과 표. 4-1 과 같이 전해질의 pH 조건에 따라 달라진다. pH 6 ~ 8 조건에서 구리 클러스터의 평균거칠기(R_a)는 감소하는 경향을 나타낸다. 특히 세 조건 중 pH 7, 8 에서 5.3 의 낮은 거칠기를 가진다. 또한, 일정 영역내의 거칠기의 최대값(R_{max})와 최소값(R_{min})의 차인 R_{pv} 역시 pH 6 ~ 8 사이에서 감소하는 경향을 보였고, pH 7, 8 에서 가장 낮은 R_{pv} 값을 가지는 것을 확인하였다. pH 5, 9 의 R_a 값은 앞서 말한 세 조건에 비해 낮은 값을 가졌지만, SEM 결과와 비교하였을 때 세 조건에 비해 비교적 큰 크기의 핵이 증착되어 고려하지 않았다.

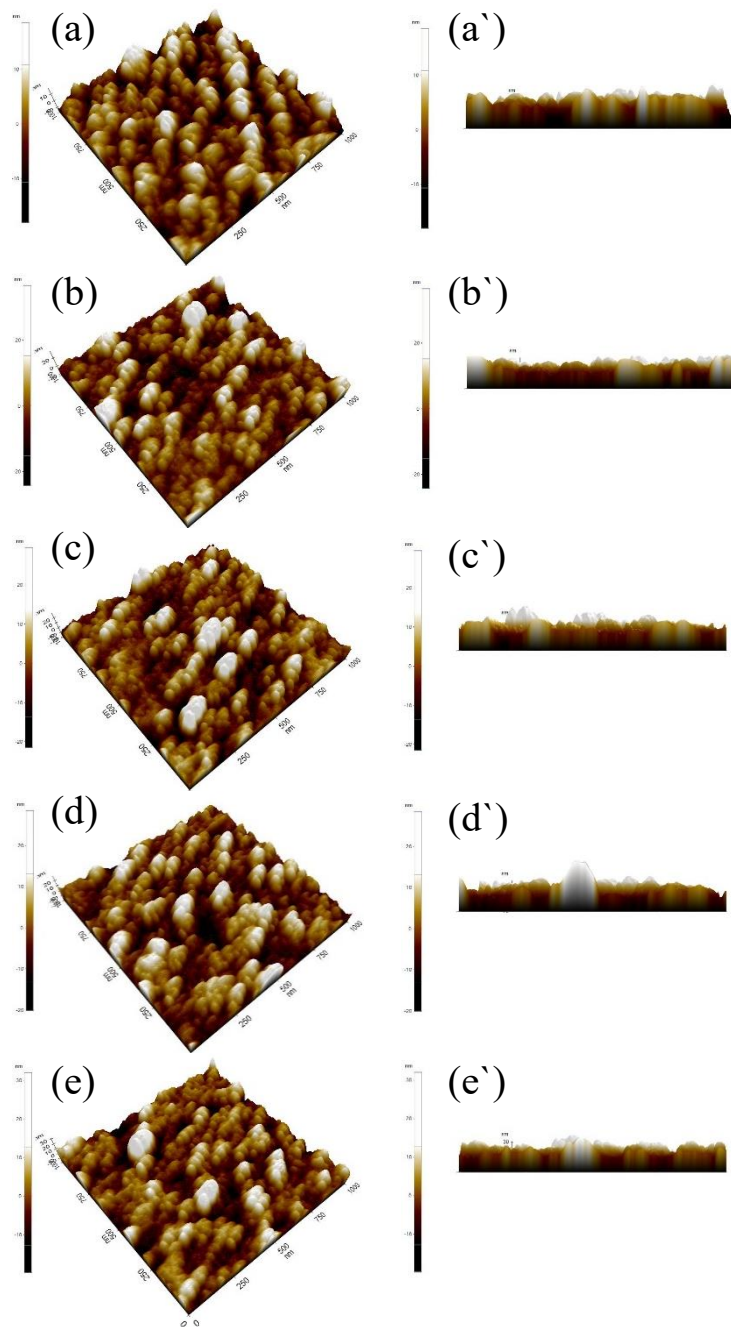


그림. 4-5. 전해질의 pH 를 달리하여 -1.0 V 의 인가 전위를 30 초 동안 가한 구리 박막의 AFM 이미지(a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8, (e) pH 9, (a'-e') 같은 조건에서의 AFM 단면 이미지

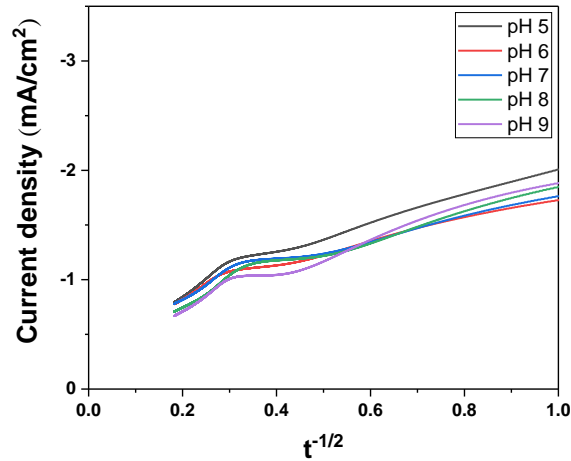


그림. 4-6. pH 에 따른 Current transient curve 를 i vs $t^{-1/2}$ 로 변환한 그래프

표. 4-2. pH 에 따른 확산계수

pH	5	6	7	8	9
Diffusion coefficient ($\times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$)	10.3	7.22	5.35	6.64	8.13

몰리브덴 확산방지막에서 Cu-IDA 착화물의 확산 속도는 구리 증착 속도에 실질적으로 영향을 미치고 결과적으로 구리의 핵 생성 및 성장에 영향을 미친다. 하지만 실질적인 확산 속도를 구하는 것은 어려워, 반응이 일어날 때의 확산 계수를 결정함으로써 확산 속도를 유추하였다. 따라서 Cottrell equation 을 이용하여 전해도금시 증착되는 환원종의 확산 계수를 구하였으며 식은 다음과 같다. [39, 40]

$$i = \frac{nFAc_j^0 \sqrt{D_j}}{\sqrt{\pi t}}$$

(i: 전류밀도, n: 반응에 참여한 전자수, F: 페러데이상수, A: 전극 면적, c_j^0 : 전해질에서 환원종의 농도, D_j : 확산계수, t: 증착시간)

확산계수를 구하기 위해, 먼저 그림. 4-3 을 i vs $t^{1/2}$ 로 변경한 뒤 초기 영역의 직선 부분의 기울기를 통해 확산계수를 구하였다. 서로 다른 pH 조건의 전해질에서의 확산계수는 1.03×10^{-5} cm^2/s , 7.22×10^{-6} cm^2/s , 5.35×10^{-6} cm^2/s , 6.64×10^{-6} cm^2/s , 8.13×10^{-6} cm^2/s 이다. 특히 pH 6, 7, 8 의 세 조건 중 pH 7 에서의 확산계수가 다른 조건에 비해 가장 낮았다. 따라서 세 가지 조건 중 비교적 작은 핵크기를 가지며, 낮은 거칠기와 느린 확산계수를 가지는 pH 7 을 최적의 조건을 설정하였다.

하지만 -1.0 V 의 환원 전위에서 증착에 관여하는 Cu-IDA 의 확산 계수는 전체적으로 충분히 낮은 확산계수를 가졌고, 이는 구리 환원 속도가 전체적으로 느린 것을 의미한다. 따라서 몰리브덴 확산방지막에 더 많은 구리 핵들이 생성될 수 있으며, 이를 통해 매우 얇은 구리 박막을 증착하는데 이점으로 작용된다. [29, 41-44]

4. 2. 환원전위에 따른 전해도금 실험

pH 에 따른 전해도금 실험을 통해 최적의 조건은 pH 7 임을 확인하였으므로 pH 7 에서 환원 전위에 따른 증착 양상을 살펴보았다. Fig. 2(내부)는 pH 7 에서의 CV 곡선을 보여준다. pH 7 조건에서 환원영역의 정점은 -0.6 V, -0.8 V, -1.4 V 부근에서 발견되었고, -1.4 V 에서 -2.0 V 까지 환원반응이 일어날 때 시편의 표면에 수소가 발생하였다. 수소가 환원반응에 참여함에 따라 -1.4 V 를 가하며 전해도금을 할 경우 구리 박막 표면의 형태가 불균일할 것이라 판단했다. 따라서 -0.6 ~ -1.2 V 의 범위에서, -0.2V 간격으로 chronoamperometry 를 수행하였다. [10, 29, 42-44]

그림. 4-7 은 환원 전위에 따른 current transient curve 의 결과이다. 그림. 4-7 을 보면 더 높은 환원전위가 가해질수록 증착이 진행됨에 있어, 더 높은 전류 밀도의 영향을 받는 것을 확인할 수 있다. 또한, 정점이 발생하는 시간이 줄어들며 정점의 영역이 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 그림. 4-8 의 SEM 이미지는 각각의 환원 전위 조건에서 몰리브덴 확산방지막 표면에 구리를 30 초 동안 전해도금 시킨 후 분석한 결과이다. 먼저 증착된 구리 핵의 크기를 보면 증착 시 가해진 환원 전위에 따라 그 크기가 달라지는 것을 확인할 수 있다. 특히, 네 가지 조건 중 -0.6 V 와 -1.2 V 의 조건에서 증착된 시편의 경우, 구리 핵의 크기가 일정하지 않으며, -1.2 V 의 조건에서는 구리 핵이 채워지지 않은 영역이 관찰되었다. 이러한 이유는 증착 시 구리 이온들이 표면에 고르게 증착되기 보다는 서로 뭉치며 과증착이 이루어졌기 때문이다. 이에 비해 -0.8 V 과 -1.0 V 의 경우에는 비교적 균일한 크기를 가지는 구리핵들이 증착된 것을 확인할 수 있다. 그 중에서도 -0.8 V 에서 가장 작고 고르게 증착이 된 것을 확인할 수 있다. [10, 43]

이는 AFM 을 통해서도 확인할 수 있었다. 그림. 4-9 과 표. 4-3 를 보면 증착된 구리 박막의 거칠기가 인가된 환원 전위가 증가할수록 증가하는 것을 확인할 수 있다. 구리 클러스터의 표면 거칠기 평균(R_a)은 더 높은 전위가 인가될수록 R_a 와 R_{pv} 값이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 높은 환원 전위가 가해질수록 증착 시 증착물의 서로 더 달라붙어 구리가 핵들이 모여 클러스터(cluster)를 형성하기 때문이다. 또한 낮은 거칠기를 가질수록 균일하고 미세한 박막을 얻을 수 있기에 -0.6 V 와 -0.8 V 에서 균일한 박막이 증착 될 것이라 판단하였다.

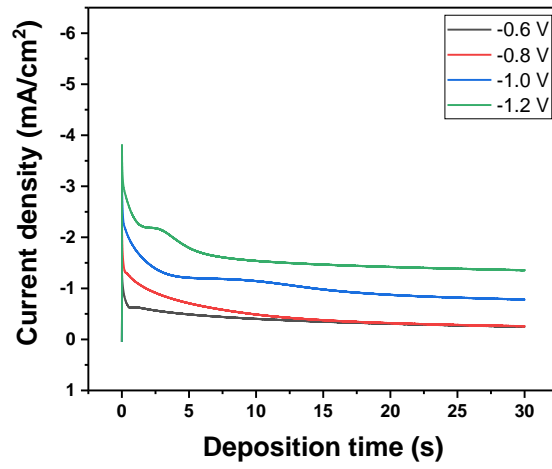


그림. 4-7. 환원전위에 따른 current transient curve

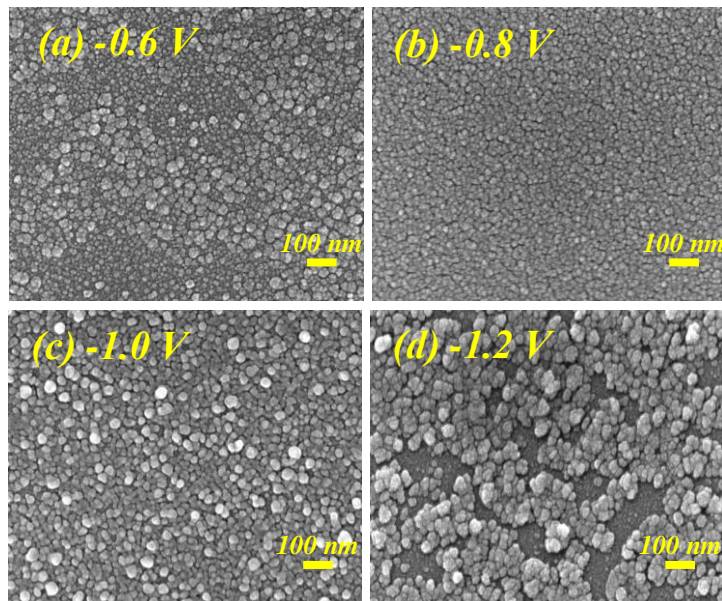


그림. 4-8. pH 7 조건에서 인가 전위를 달리하여 30 초 동안 가한 구리 박막의 표면

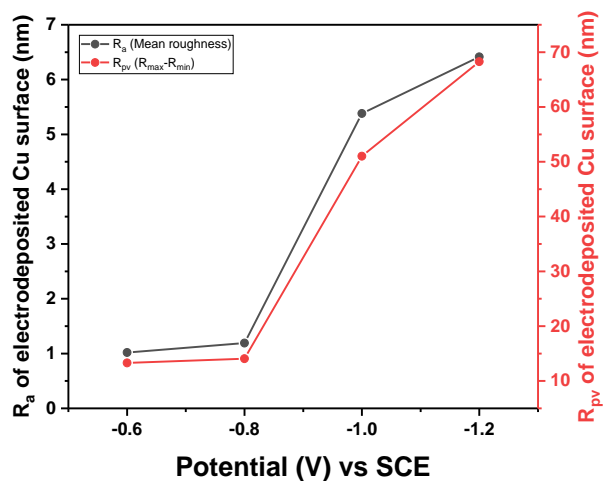


그림. 4-9. 환원전위에 따른 표면거칠기

표. 4-3. 환원전위에 따른 R_a , R_{pv}

Potential (V) vs SCE	-0.6	-0.8	-1.0	-1.2
R_a (nm)	1.020	1.192	5.382	6.415
R_{pv} (nm)	13.290	14.056	51.008	68.280

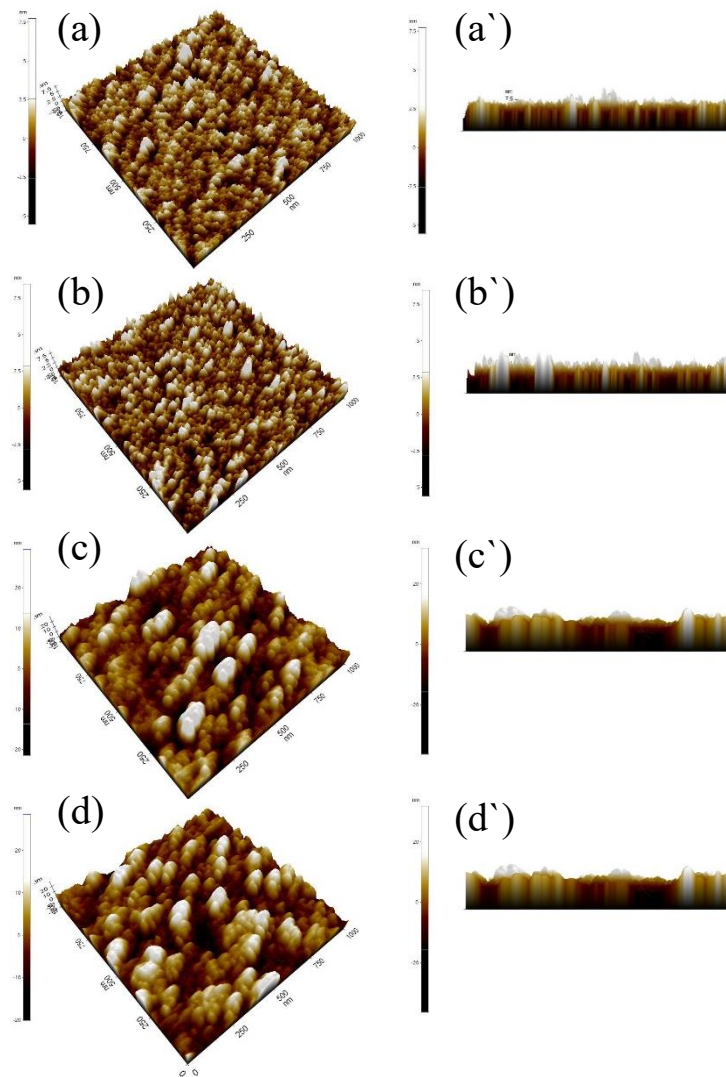


그림. 4-10. 전해질의 pH 를 달리하여 -1.0 V 의 인가 전위를 30 초 동안 가한 구리 박막의 AFM 이미지 (a) -0.6 V, (b) -0.8 V, (c) -1.0 V, (d) -1.2 V, (e) -1.4 V, (a`-e`) 같은 조건에서의 AFM 단면 이미지

그림. 4-11 은 그림. 4-7 의 current transient curve 를 Cottrell equation 에 따라 i vs $t^{-1/2}$ 로 변환한 그래프이다. 각 조건에서 도출된 확산계수는 표와 같다. 네 가지의 조건 중 확산 계수는 -0.8 V 와 -1.2 V 에서 낮은 확산계수를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 30 초 동안 증착한 표면을 통해 설명할 수 있다. -0.8 V 의 조건은 -1.2 V 에 비해 균일한 크기의 핵들이 존재하는 것을 확인할 수 있다. 이에 비해 -1.2 V 의 경우에는 증착 시 발생하는 수소 반응으로 인해 전극 표면에서 불균일한 표면을 가지며, 인가된 전위가 수소 환원에도 사용되어 비교적 높은 환원

전위임에도 불구하고 느린 확산계수를 가질 것으로 판단했다. 따라서 네 가지의 조건 중 SEM 분석, 표면 거칠기, 확산 계수를 비교하여 -0.8 V 에서 최적의 증착이 일어날 것이라 판단하였다. [45]

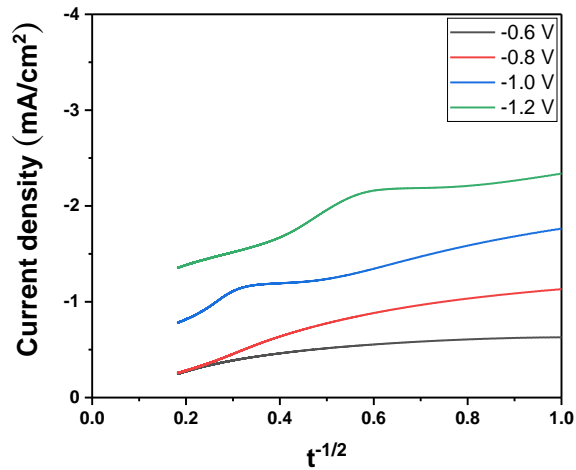


그림. 4-11. 환원전위에 따른 current transient curve 를 i vs $t^{-1/2}$ 로 변환한 그래프

표. 4-4. 환원전위에 따른 확산계수

Potential (V) vs SCE	-0.6	-0.8	-1.0	-1.2
Diffusion coefficient (x 10^{-6} cm ² /s)	13.9	2.53	5.35	1.79

4.3. 증착 시간에 따른 전해도금 실험

앞의 두 가지 변수에 따른 실험을 통해 가장 균일하고 미세하게 증착된 박막이 pH 7 과 -0.8 V 의 증착 조건을 갖는 것으로 나타났다. 따라서 pH 7, -0.8 V 의 실험 조건에서 증착 시간을 달리하여 구리 박막의 증착 거동을 확인하기 위해 정전위 증착을 수행했다. 그림. 4-12(a)에서 확인할 수 있듯 각 조건에 따라 전류 밀도는 일치하는 경향이 있다. 그래프를 확대하여(그림. 4-12(b)) 관찰하면 1 초 이내에 정점이 발생하는 것을 확인하였다. 따라서 증가하는 증착 시간에 따라 증착을 진행하면 가해지는 전류밀도의 총량이 변화하여 증착에 영향을 미치게 된다.

-0.8V 에서 형성된 구리 증착물의 형태 변화를 그림. 4-13 과 같이 구리 증착물의 평면 SEM 이미지를 통해 증착 시간에 따른 변화를 조사하였다. 5 초 동안 증착 후, 몰리브덴 표면에 분포된 구리 핵이 발견된다. 10 초 및 20 초 동안 생성된 구리 증착물의 경우, 대부분의 구리 핵이 뭉치기 시작하는 것을 확인할 수 있다. 하지만 구리 증착물의 표면에 많은 기공이 나타나며, 구리 핵의 생성이 10 초와 20 초에서 여전히 계속됨을 의미한다. 증착 시간이 60 초의 조건(그림. 4-13(f))에서 촬영한 SEM 이미지를 통해 완전한 구리 박막의 형성이 발견했다. 이 구리 박막은 공극이나 빈 자리가 없고 조밀하게 채워진 미세 구조를 가진다. 따라서 구리 증착물의 표면 형태는 -0.8 V 에서 핵 생성 및 성장과정에서 완전한 박막 형성까지 실질적으로 60 초 이전에 발생했으며, 이는 그림. 4-12 에 주어진 current transient curve 의 해석과 잘 일치한다. [29, 46-48]

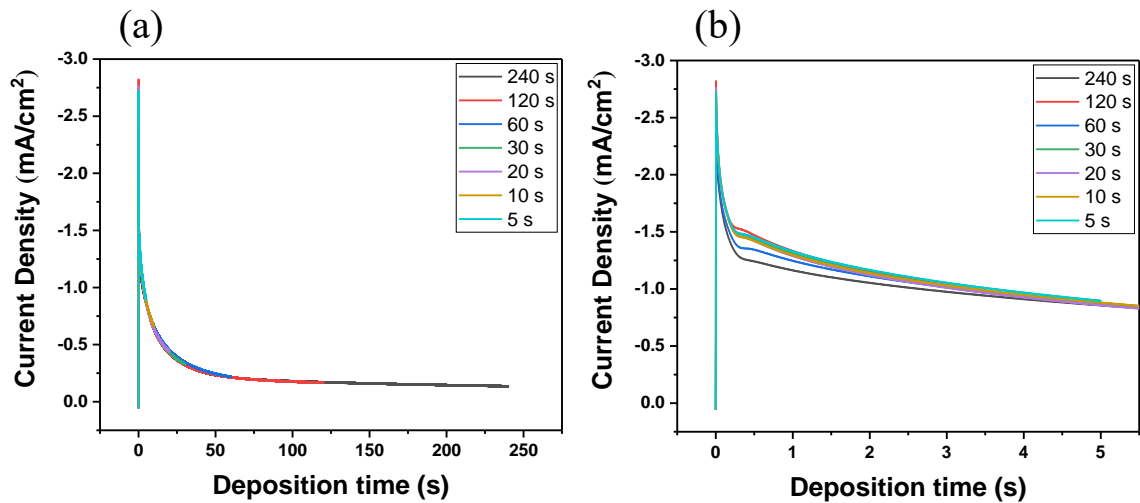


그림. 4-12. (a): 환원전위에 따른 current transient curve, (b): (a)의 0 ~ 5 s 의 구간을 확대한 그래프

그림. 4-14 은 각각의 증착 조건에 따른 AFM 이미지를 보여준다. 그림. 4-15(a). 및 그림. 4-15 (b)와 비교하면 구리 핵이 생성되어 표면에 생성되었음을 확인할 수 있다. 또한, 그림. 4-14 를 이용하여 확인한 바와 같이 20 초 동안 증착을 계속할 때 가장 거칠기 값을 가지는 것을 확인하였다. 유사하게, 그림. 4-15(d) 및 (d')에서, 다른 조건에 비해 더 큰 크기의 핵이 생성되었다. 표. 4-5 에 나타난 R_a 와 R_{pv} 값을 비교하면 R_a 와 R_{pv} 는 30 초의 증착 시간이 경과할 때까지 증가한다. 이후 30 초에서 60 초 사이 값이 감소하며 60 초 이후에 다시 증가하는 경향이 나타난다. 그 결과, R_a 및 R_{pv} 가 감소한 영역에서 구리 박막이 형성되었고, 이후 구리박막이 성장함을 알 수 있었다.

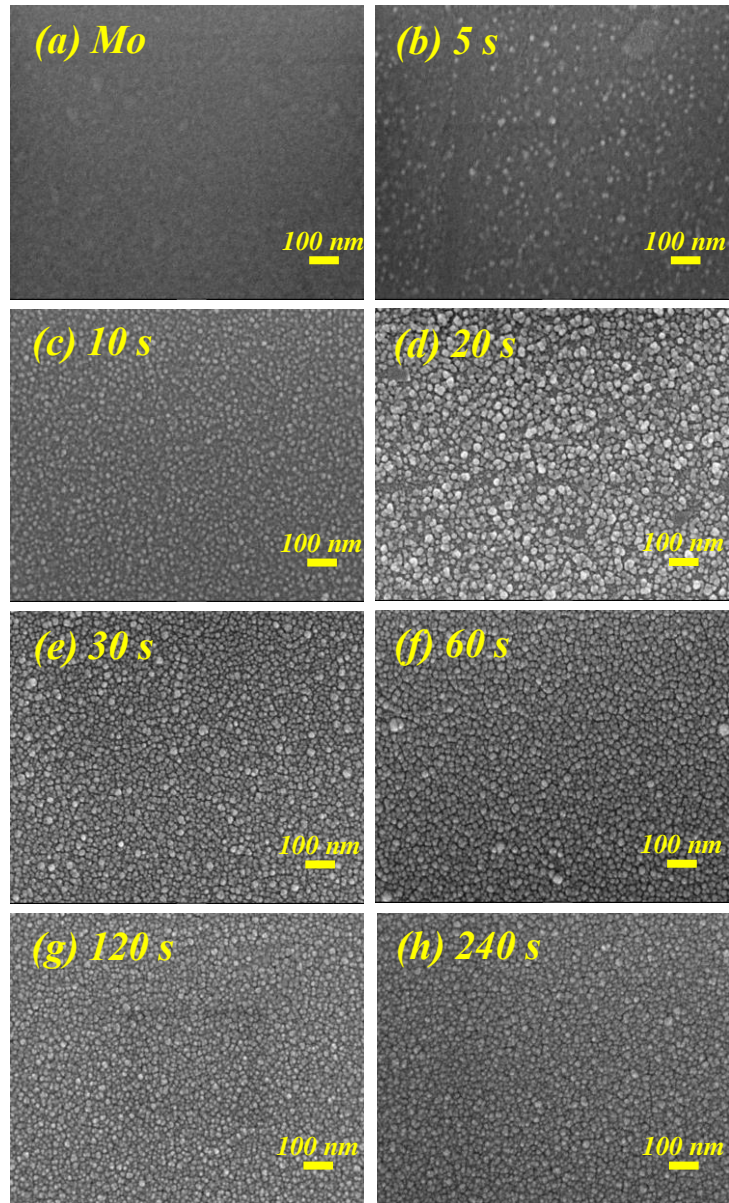


그림. 4-13. pH 7 의 조건에서 -0.8 V 의 인가전위가 다른 증착시간 동안 가해진 구리 박막의 표면

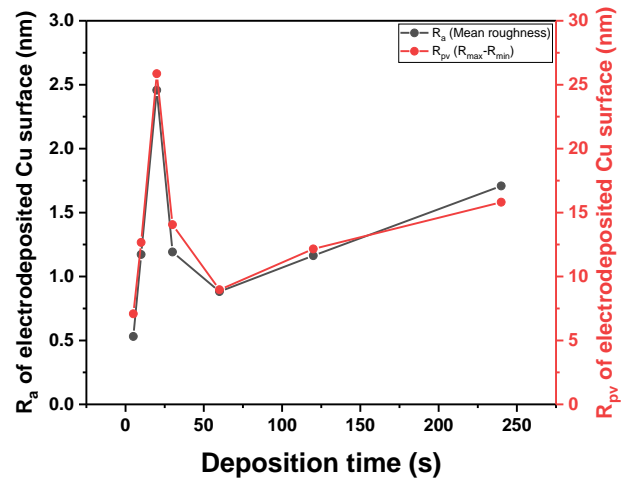


그림. 4-14. 증착시간에 따른 표면거칠기

표. 4-5. 증착시간에 따른 R_a , R_{pv}

Deposition time (s)	0	5	10	20	30	60	120	240
R_a (nm)	0.303	0.531	1.172	2.457	1.192	0.882	1.163	1.708
R_{pv} (nm)	3.289	7.086	12.663	25.858	14.556	8.968	12.157	15.812

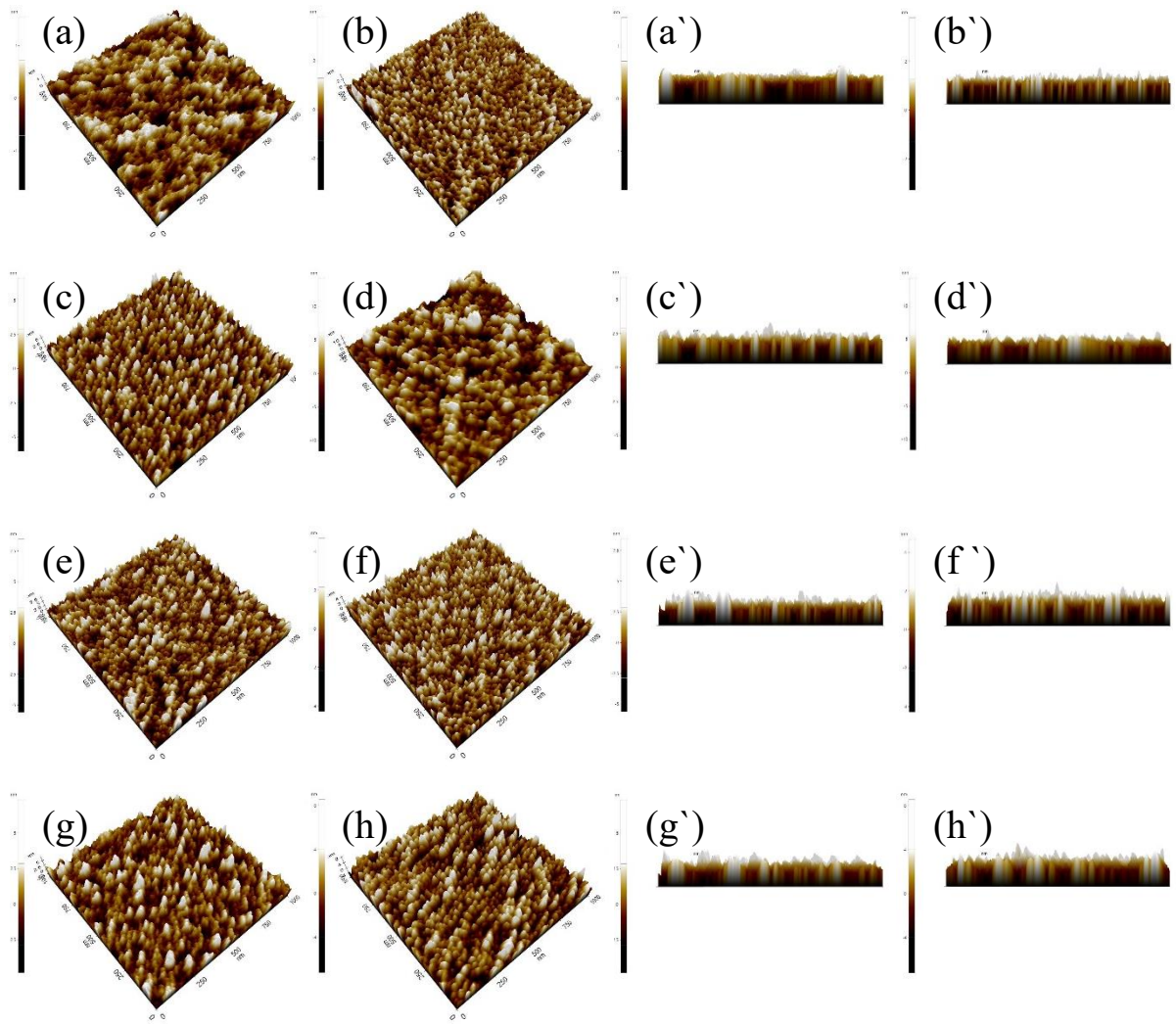


그림. 4-15. (a) 몰리브덴 확산방지막 표면과 pH 7의 조건에서 -0.8 V의 인가전위가 (b) 5 s, (c) 10 s, (d) 20 s, (f) 60 s, (g) 120 s, (h) 240 s의 시간 동안 가해진 구리 박막의 AFM 이미지, (a'-e') 같은 조건에서의 AFM 단면 이미지

4. 4. 구리 박막의 스크래치 저항 측정

전해도금 실험을 통해서 가장 균일하고 미세한 박막의 조건을 알 수 있었다. 스크래치 저항을 측정하기 위해 구리 박막이 완전히 형성된 60 초의 증착 시간을 기준으로 전해질의 pH, 환원전위, 증착 시간을 달리하여 실험을 진행하였다

4. 4. 1. pH 에 따른 구리 박막의 스크래치 저항 측정

그림. 4-16 은 전해질의 pH 를 달리하여 -0.8V 에서 60 초 동안 증착한 결과를 보여준다. Current transient curve 는 그림. 4-16(a)와 같이 각 조건에 따른 증착 결과를 보여준다. 각 조건에서 확인할 수 있듯, pH 가 증가함에 따라 인가된 전류 밀도의 총량은 감소한다. 그러나 그 정도가 그리 크지 않기 때문에 SEM 이미지를 통해 확인한 구리의 핵크기는 크게 변하지 않는 것을 확인할 수 있었다. 가장 높은 전류밀도를 가한 pH 5 에서는 핵이 커지고 클러스터를 형성하였다. 전체적으로 증착막의 크기는 각 조건에서 균일하였다. [10, 38]

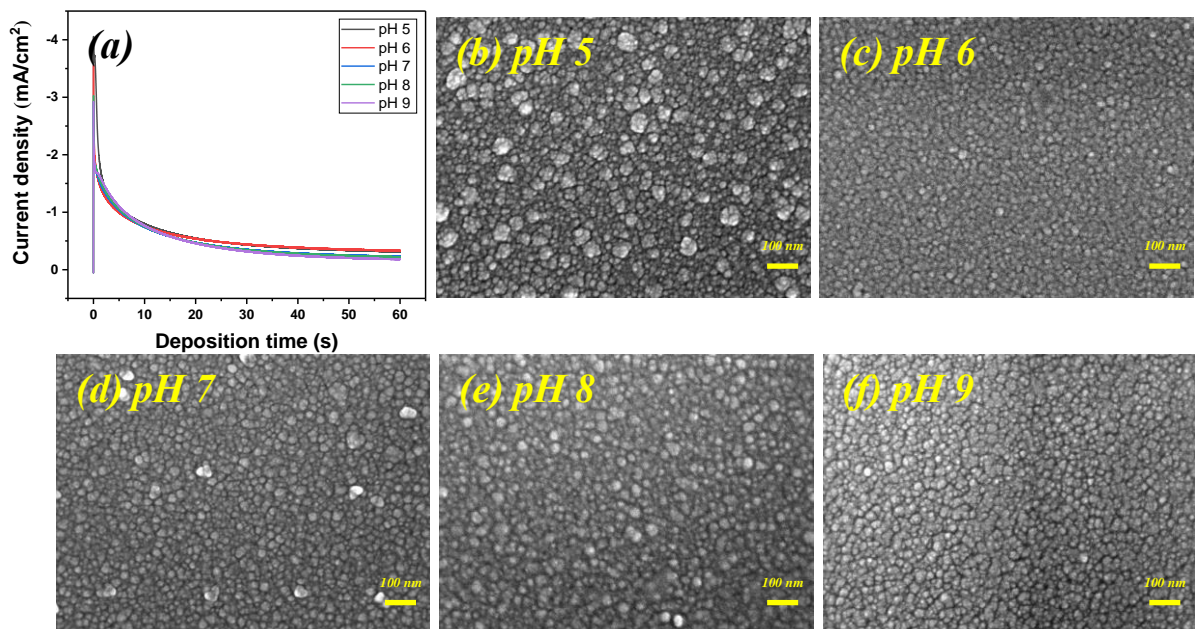


그림. 4-16. (a) pH 를 달리하여 -0.8 V 의 인가전위를 60 초동안 가한 current transient curve, (b-f)

해당증착조건에서 증착된 박막의 SEM 이미지.

그림. 4-17 은 pH 에 조건에 따른 구리 박막의 단면이다. 그림. 4-17 을 통해 구리 박막의 두께를 측정하였을 때 높이는 표와 같이 나타낼 수 있다. SEM 이미지를 통해서도 표. 4-6 의 두께에 비해 훨씬 높아 보이지만, 몰리브덴 확산방지막 위에 구리 박막이 증착됨에 따라 구리 층과 몰리브덴 층을 정확히 구별할 수 없어, 몰리브덴 층의 평균 두께를 측정한 뒤, 구리/몰리브덴 층의 두께에서 몰리브덴 층 두께의 차를 구리 층의 두께로 계산하였다. 그림. 4-17(e)에서 나타나듯 pH 9 의 경우에는 단면이 다른 네 가지의 조건에 비해 깔끔한 것을 확인할 수 있는데, 측정된 두께와 몰리브덴 층의 평균 두께와 동일해 증착이 제대로 이루어지지 않은 것을 확인할 수 있다. 그림. 4-16(a)의 current transient curve 를 통해 이론적증착량을 계산한 뒤 전류효율을 구할 수 있다. pH 5 의 조건에서의 current transient curve 의 적분을 통해 전해도금 시 발생한 전하량을 구할 수 있다. 이를 페러데이 법칙을 통해 계산하면 다음과 같다.

$$h = \frac{ita}{zF\rho} = \frac{35.16 \text{ mAs/cm}^2 \times 63.5 \text{ g/mol}}{2 \times 96485 \text{ C/mol} \times 8.96 \text{ g/cm}^3} = 12.9 \text{ nm}$$

이후 이론적증착량과 실제증착량의 비를 전류효율로 계산하면 다음과 같다.

$$\text{Current efficiency}(\%) = \frac{h_{\text{measured}}}{h_{\text{theoretical}}} \times 100 = \frac{12.8 \text{ nm}}{12.9 \text{ nm}} \times 100 = 99\%$$

이와 같은 방법을 통해 pH 에 따른 전류효율을 그림. 4-18 과 같이 계산하였다. 전체적으로 pH 가 증가함에 따라 이론적증착량과 실제증착량이 감소하며 이에 따라 전류효율도 감소하는 경향을 나타낸다. 이러한 이유는 전해도금 시 pH 가 증가할수록 인가되는 전류밀도의 총량이 감소하기 때문이다. [49-51]

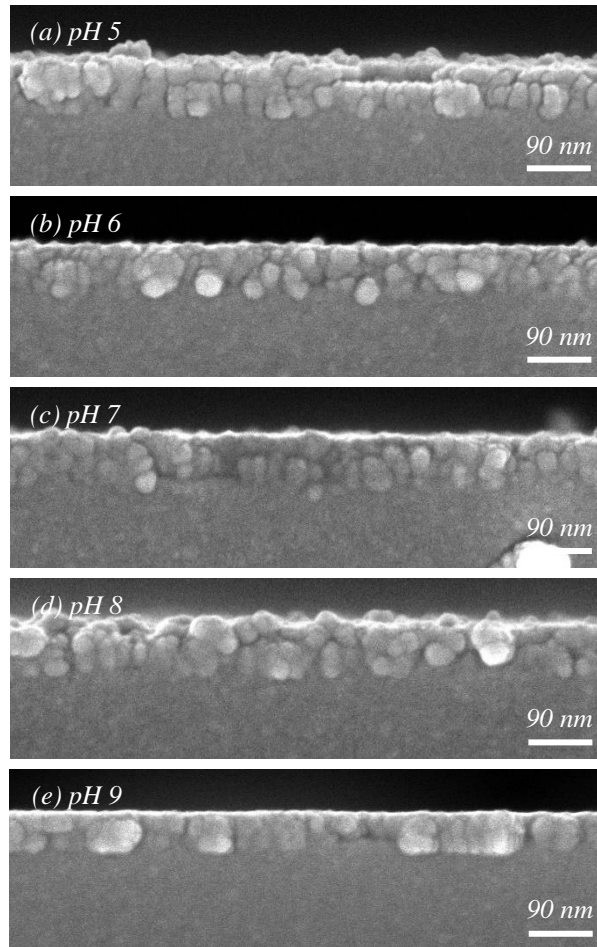


그림. 4-17. pH 조건에 따라 증착된 박막의 단면 SEM 이미지.

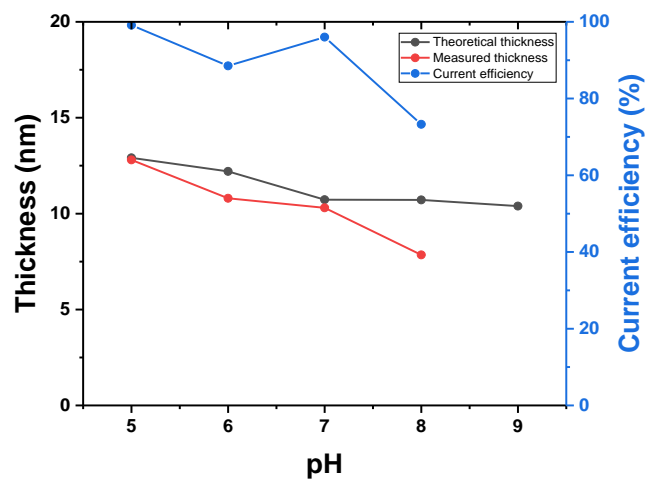


그림. 4-18. pH 에 따른 이론적증착량, 실제증착량, 전류효율(실제증착량/이론적증착량 x 100)

표. 4-6. pH 에 따른 이론적증착량과 실제증착량의 수치

pH	5	6	7	8	9
Theoretical thickness (nm)	12.9	12.2	10.7	10.7	10.4
Measured thickness (nm)	12.8	10.8	10.3	7.85	-

그림. 4-19 은 몰리브덴 확산방지막에 전해도금을 진행한 구리 박막에 대한 나노스크래치시험을 통해 얻은 pH 에 따른 스크래치 저항을 보여준다. 나노스크래치시험은 각 조건에 따라 5 회 진행되었다. 그림. 4-19(a) ~ (e)는 나노스크래치시험 중 발생한 수평하중(lateral force)을 나타냈으며, 그림. 4-19(f)는 그 때의 수직하중을 기록한 것이다. 각 pH 조건에서 확인할 수 있듯 수평하중이 약 0.2 ~ 0.4 mm 구간에서 발생하였다. 이러한 이유는 그림. 4-16 에서 확인할 수 있듯, pH 조건에 상관없이 유사한 핵 크기를 가졌기 때문이라고 판단하였다. 또한 약 10 mN 의 수직하중이 가해졌을 때 첫 번째 박리가 발생했고, pH 가 증가함에 따라 박리는 더 적은 힘이 가해질 때 발생하였다. 이러한 이유는 pH 에 따라 감소하는 두께로 인해 다이아몬드 압입자가 박리까지 파고드는 깊이가 얕아 더욱 일찍 박리가 일어났으며, pH 9 의 경우에는 제대로 증착이 일어나지 않아 구리 보다 높은 경도를 가지는 몰리브덴 층을 파고들어 좀 더 pH 8 에 비해 더 높은 수직하중에서 박리가 일어났을 것이라 예상하였다.

그림. 4-20 은 다섯 가지의 증착 조건의 나노스크래치시험의 결과에 따른 SEM 분석을 진행한 결과이다. 그림. 4-20 에서 확인할 수 있듯 나노스크래치시험 중 3 개 또는 4 개의 임계파괴지점이 발생한다. 먼저 구리 박막은 나노스크래치시험의 초기 단계에서 탄성 변형되었으며 스크래치 트랙을 따라 파편(debris)들이 보였다. [52, 53] 첫 번째 임계 파괴 지점, 즉 박리가 발생한 지점은 그림. 4-20(a)의 수평하중이 급격히 증가하는 지점을 그림. 4-20(a)의 1 mm 스크래치 트랙을 통해 확인하였다. 하중이 증가함에 따라 내부에서 파괴가 발생하여 필름이 휘거나 파손되는 형태로 나타난다. 이는 몰리브덴 층이 SiO₂ 에서 박리되기 시작했음을 나타냄을 의미한다. 마찬가지로 다른 조건에서도 이러한 현상을 찾을 수 있다. 전해질의 pH 가 증가함에 따라 초기 구리 박막의 변형이 사라지고 박리가 발생하는 수평하중이 감소한다.

나노스크래치시험의 마지막 단계에서 심각한 구리/몰리브덴 계면의 박리 및 박막 손상이 발생한 것을 확인하였다. [54-57]

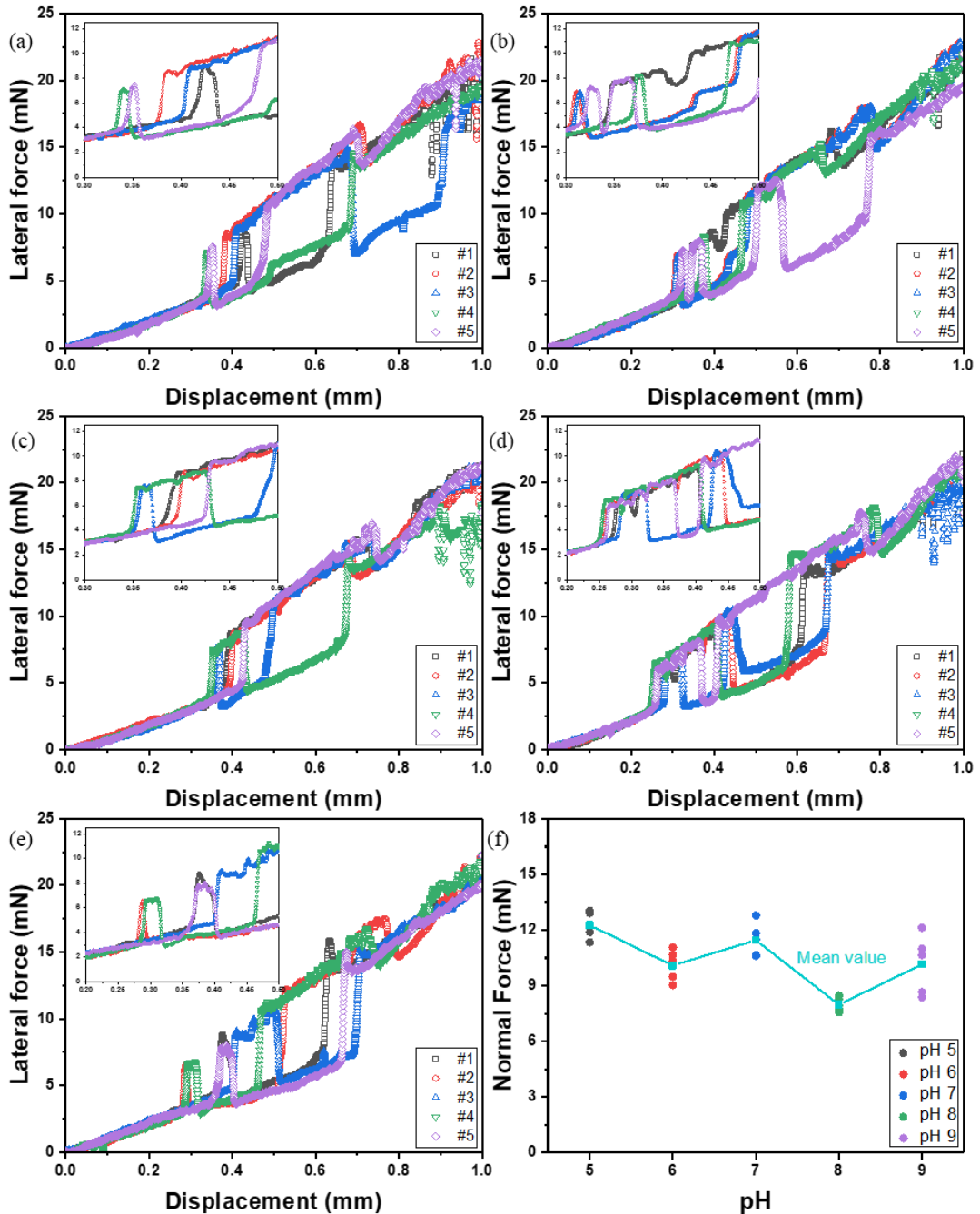
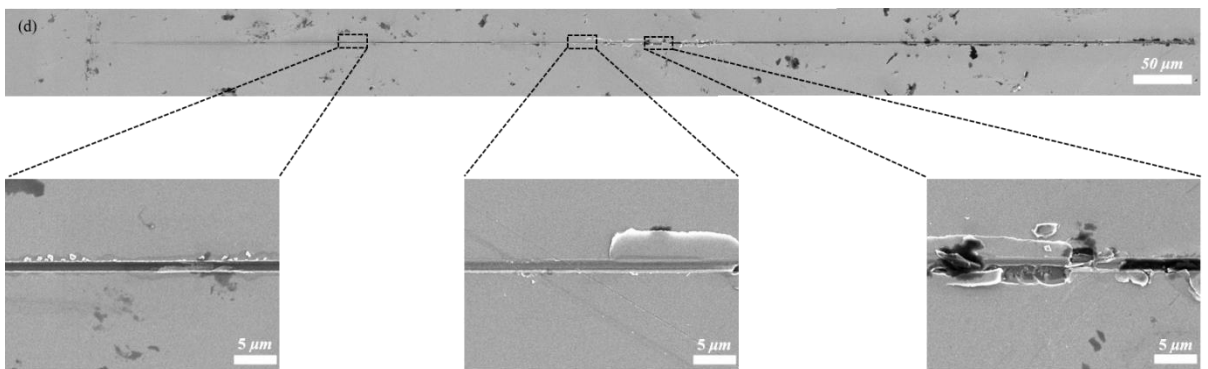
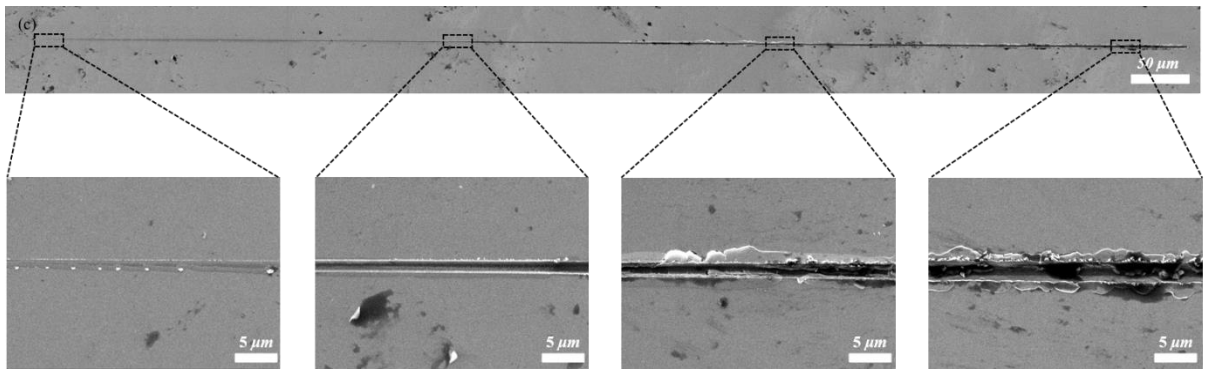
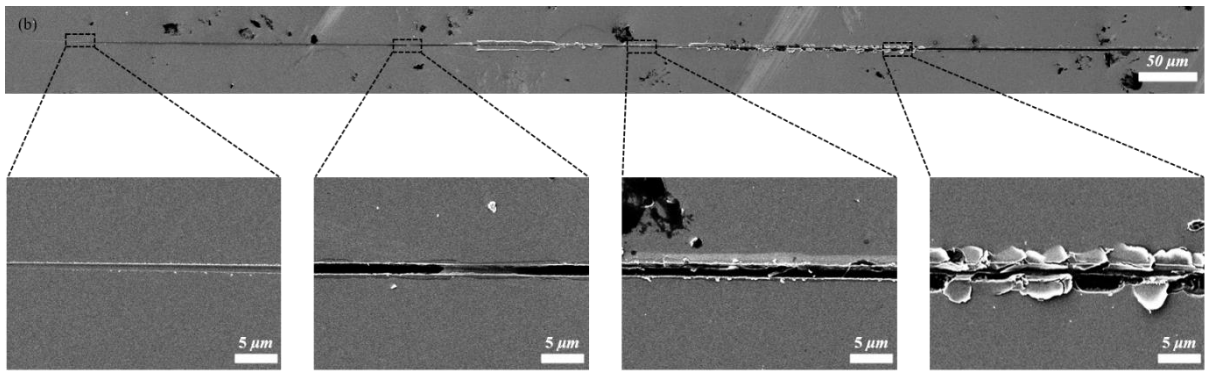
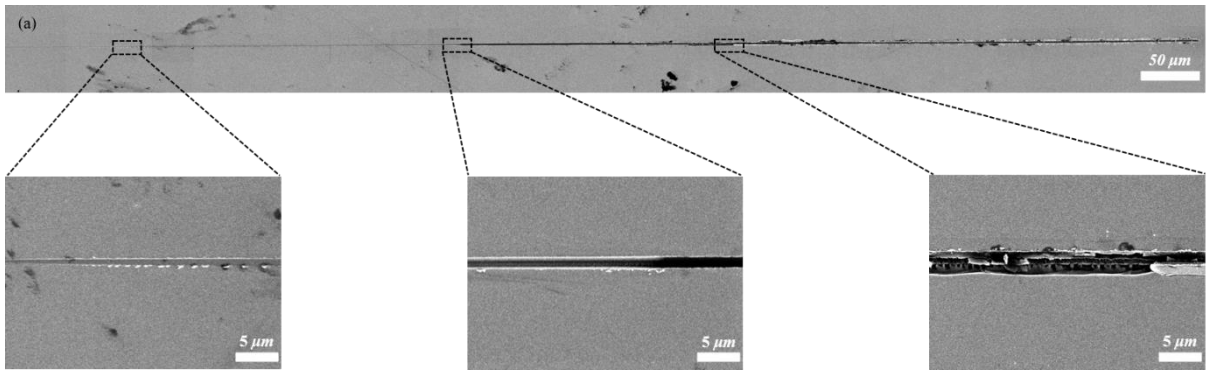


그림. 4-19. (a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8, (e) pH 9 의 증착조건에서 나노스크래치시험 중 발생한 수평하중과 (f) 각 조건에 따른 수평하중이 급격히 증가한 지점에서의 수직하중



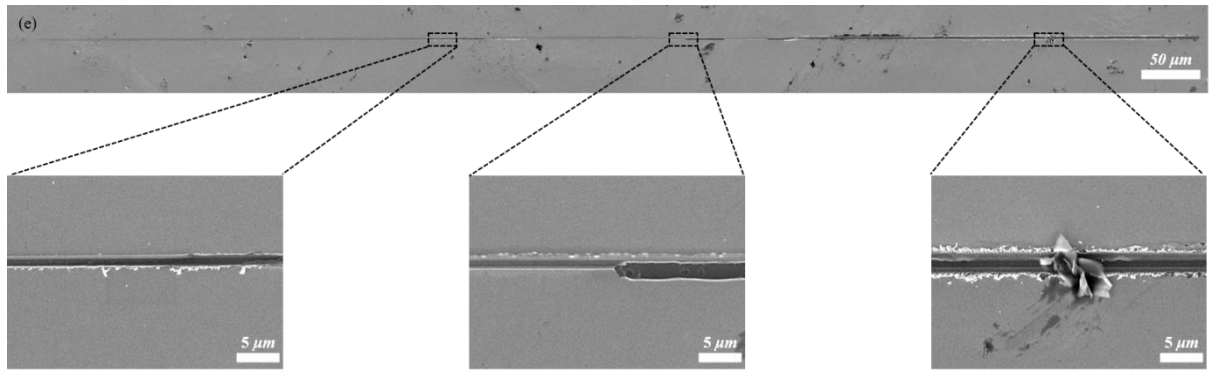


그림. 4-20. (a) pH 5, (b) pH 6, (c) pH 7, (d) pH 8, (e) pH 9 의 조건에서 증착된 구리 박막의 스크래치 트랙

4. 4. 2. 환원전위에 따른 구리 박막의 스크래치 저항 측정

그림. 4-21 는 pH 7 에서 인가되는 환원전위를 달리하여 60 초 동안 증착한 결과를 보여준다. 그림. 4-21(a)에서 나타난 것처럼 인가된 전류 밀도의 총량은 더 높은 환원전위가 인가될수록 증가한다. -1.4 V 에서 가장 높은 전류 밀도가 인가되면서 발생한 증착으로 인해 구리 박막의 이론상 두께가 더 두꺼웠다. 또한, 인가 전류 밀도가 높을수록 구리 핵의 크기 분포와 구리 박막의 두께가 결과 변화하기 때문에 핵 생성 및 핵 생성 반응이 더 빨리 일어난다. 따라서 그림. 4-21(d)의 핵크기가 가장 크고 그림. 4-21(c)의 핵크기가 가장 작았다. 그림. 4-21(e), (f)에서 확인할 수 있듯 -1.2 V 이상의 인가 전위가 가해질 때의 핵크기가 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 -1.2 V 이후 발생한 수소의 환원 반응으로 인해 작은 크기의 핵을 가지는 것으로 판단하였다. [10, 29, 42-44]

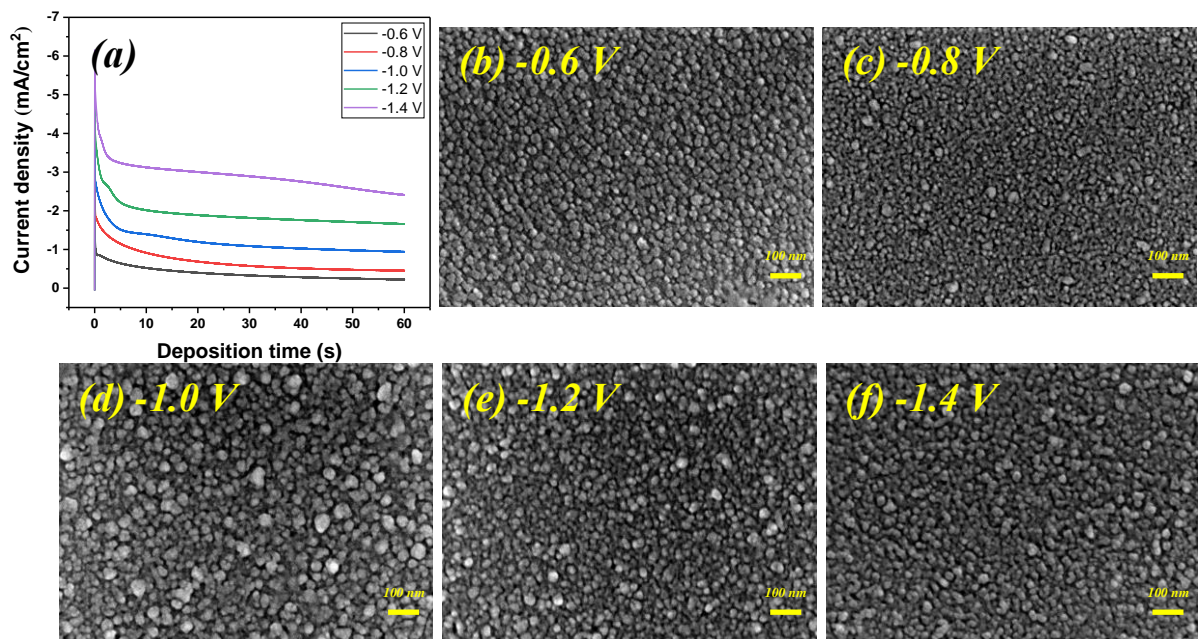


그림. 4-21. (a) pH 7 의 조건에서 환원전위를 달리하여 60 초동안 가한 current transient curve, (b-f)

해당증착조건에서 증착된 박막의 SEM 이미지

그림. 4-22 은 환원전위에 따른 구리 박막의 단면을 SEM 분석한 결과이다. pH 에 따른 구리 박막의 스크래치 저항 측정에서와 마찬가지로 구리 박막의 두께를 측정하였다. 그림. 4-22(a)의 current transient curve 에서 나타나듯 환원전위가 음의 방향으로 증가할수록 발생하는 전류밀도의 총량이 증가한다. 따라서 이론적증착량이 환원전위가 음의 방향으로 증가할수록 더욱 높아진다. (그림. 4-23) 하지만 표. 4-7 처럼 실제증착량의 경우에는 -1.2 V 이후 감소하는 구리 박막의 두께가 감소하는데, 이는 -1.2 V 에서 증착을 진행할 때보다 -1.4 V 에서 증착을 진행할 때 발생하는 수소의 환원반응이 더욱 활발하기 때문이다. 이러한 이유로 환원전위가 증가함에 따라 증착된 박막의 표면이 거칠게 증착된 것을 확인할 수 있었다. 이를 마찬가지로 전류효율을 계산하게 되면 그림. 4-23 과 같은 결과를 확인할 수 있다. 전류효율은 환원 전위가 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타낸다. 특히 -1.0 V 에서 전류효율이 낮은 것을 확인할 수 있는데, 그림. 4-22(d)에서 확인할 수 있듯 다른 조건에 비해 비교적 큰 크기의 핵이 증착이 되었기에 이론적증착량에 못 미치는 두께의 구리박막이 증착된 것으로 판단했다. [58, 59]

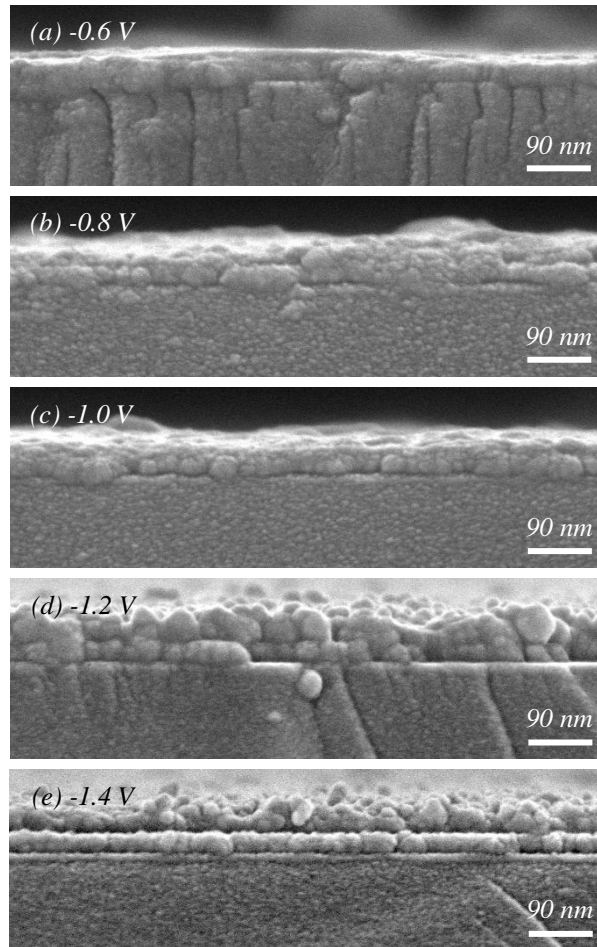


그림. 4-22. 인가된 환원전위에 따라 증착된 박막의 단면 SEM 이미지

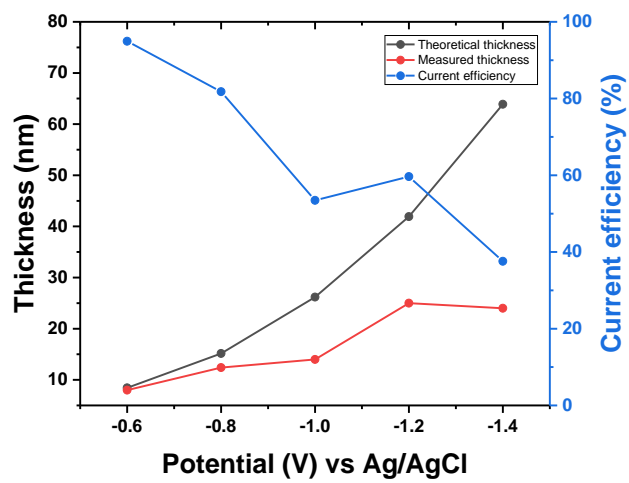


그림. 4-23. 환원전위에 따른 이론적증착량, 실제증착량, 전류효율(실제증착량/이론적증착량 x 100)

표. 4-7. 환원전위에 따른 이론적증착량과 실제증착량의 수치

Potential (V) vs Ag/AgCl	-0.6	-0.8	-1.0	-1.2	-1.4
Theoretical thickness (nm)	8.43	15.1	26.2	41.9	63.9
Measured thickness (nm)	8	12.4	14	25	24

그림. 4-24 은 몰리브덴 확산방지막에 전해도금으로 증착된 구리 박막에 대해 나노스크래치 시험을 통해 얻은 결과이다. pH 에 따른 스크래치 저항을 측정한 결과보다 전체적으로 결과값이 감소하였다. 따라서 첫 번째 박리가 발생한 수직하중이 약 8 ~ 9 mN 으로 감소하였다. 그림. 4-24 (a) ~ (e)에서 알 수 있는 바와 같이, 수평하중이 급격히 증가하는 두 번째 지점에서 박막의 완전한 박리가 발생함을 확인하였다. 그림. 4-21(a)과 같이 인가전위가 증가할수록 반응에 관여하는 전류밀도가 증가하고 이론적인 두께가 증가한다. 이와 그림. 4-24(f)를 비교하면, -0.6 V 를 제외하고 박리가 발생한 수직하중이 증가하는 것을 알 수 있는데 -0.6 V 의 경우에는 구리 박막이 매우 얇게 증착 되어, 60 초를 증착했지만, 완전한 박막이 형성되지 않았을 수도 있다. 따라서 수직하중의 편차가 매우 큰 것을 확인할 수 있다. 또한 매우 얇게 증착된 구리 층으로 인해 몰리브덴 층에서 바로 박리가 일어났을 것으로 판단했다. [52, 53]

그림. 4-25 은 SEM 으로 관찰한 각 시편의 스크래치 트랙을 보여준다. 마찬가지로 스크래치 트랙을 따라 스크래치 파편이 발견되었으며, 이 때 구리박막은 탄성 변형의 거동을 따른다. 이후 가해지는 수직하중이 증가함에 따라 구리 박막의 파괴가 발생한다. 다섯 가지 조건에서 스크래치 트랙의 0.3 mm 까지 진행되면 수평하중의 급격한 증가가 나타나며(그림. 4-24(f)) 이 후 구리 박막은 취성 변형 거동과 함께 박막의 파단에 영향을 미치는 하중을 받게된다. 그림. 4-25 (a) ~ (e)에서 보는 바와 같이 나노스크래치시험이 0.5 mm 정도 진행되었을 때 박막이 완전히 파손된 것을 확인할 수 있다. 이는 표면이 파괴로 인해 급격히 악화되기 시작한 부분을 통해 확인할 수 있었다. 따라서 이후 스크래치 트랙의 마지막 부분에서 구리 박막과 몰리브덴 확산방지막 사이의 박리가 종료되고 몰리브덴 층과 SiO₂ 사이에 박리가 발생하여 파괴가 진행된다. [54-57]

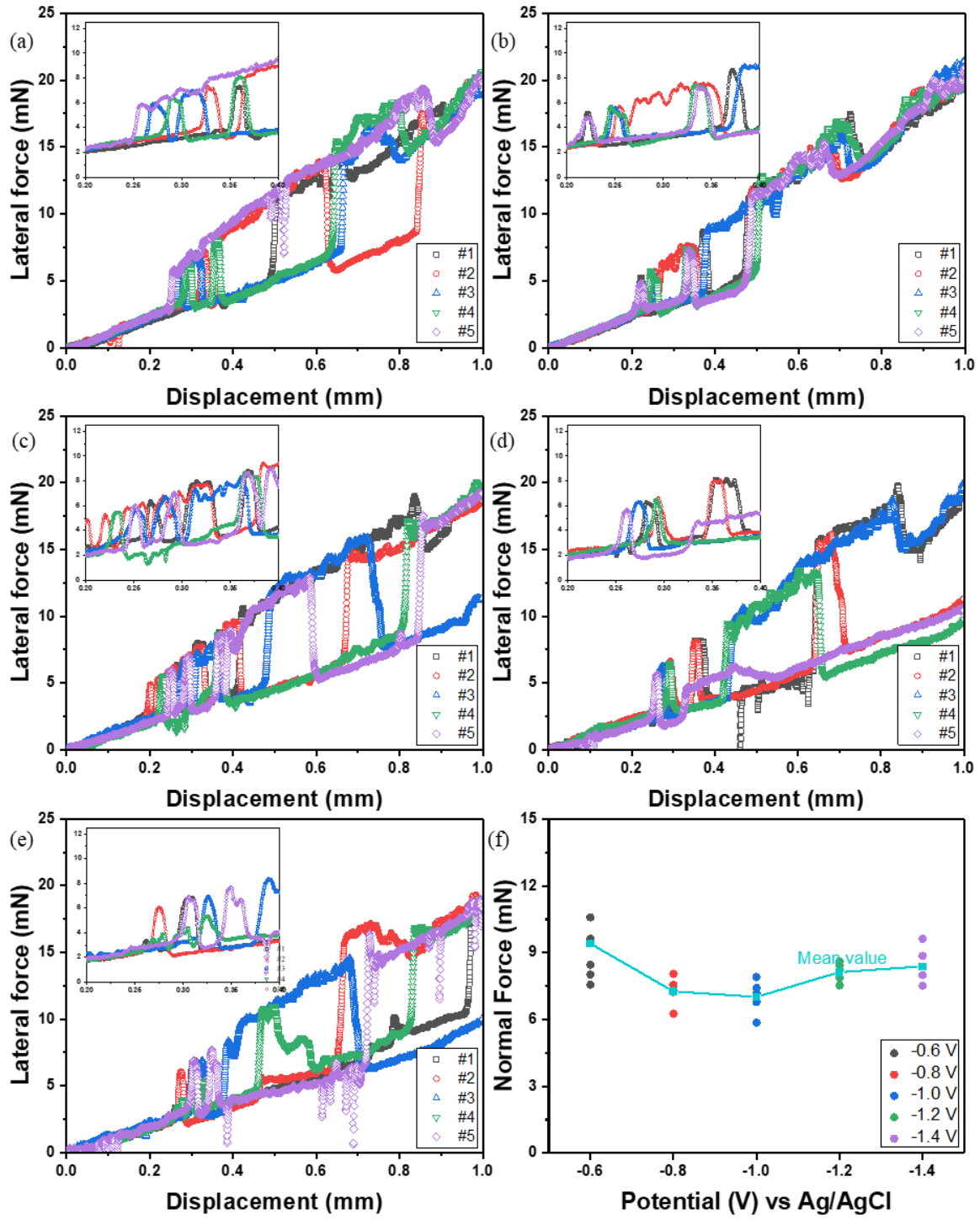
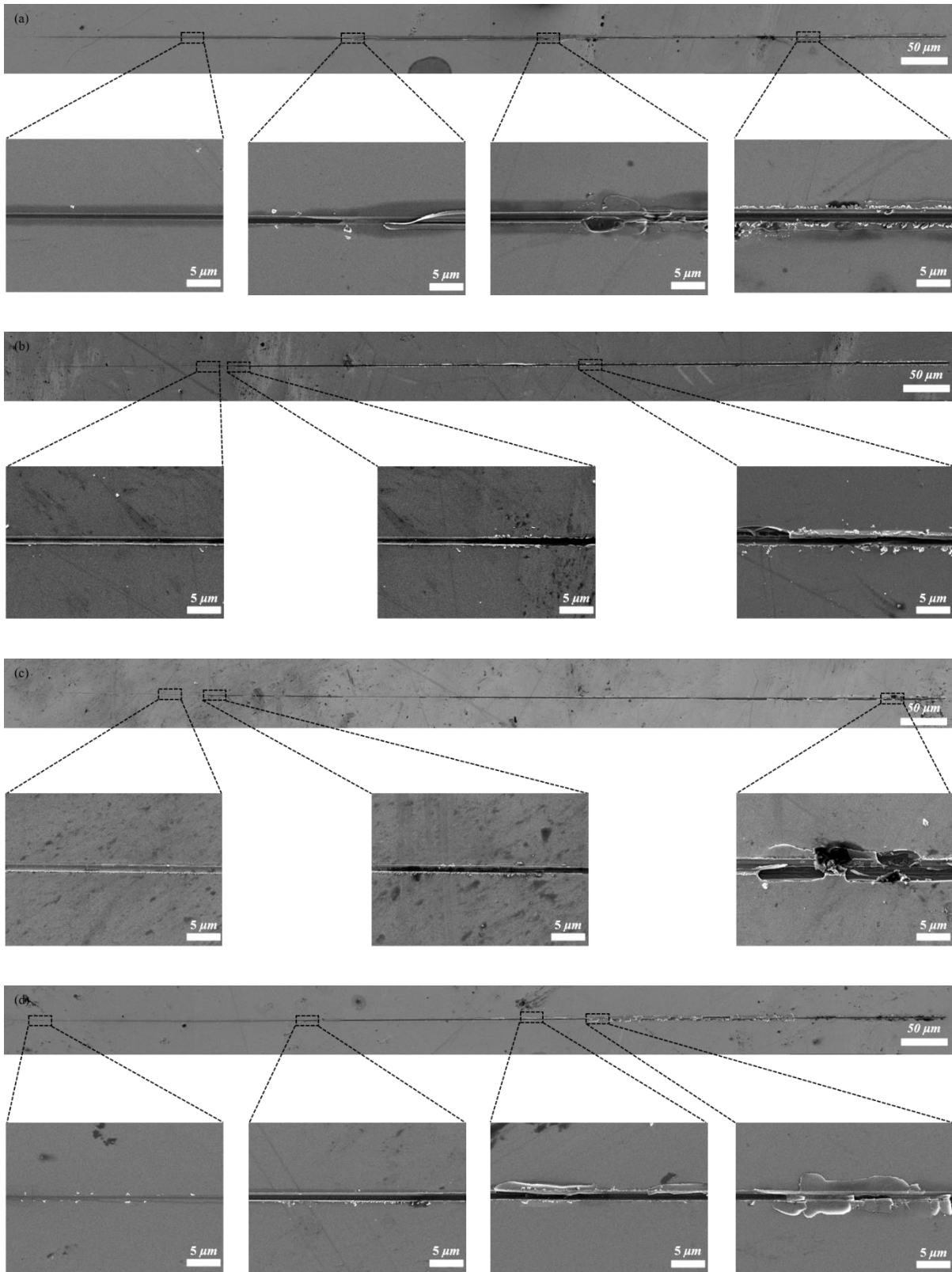


그림. 4-24. (a) -0.6 V, (b) -0.8 V, (c) -1.0 V, (d) -1.2 V, (e) -1.4 V 의 증착조건에서 나노스크래치시험 중 발생한 수평하중과 (f) 각 조건에 따른 수평하중이 급격히 증가한 지점에서의 수직하중



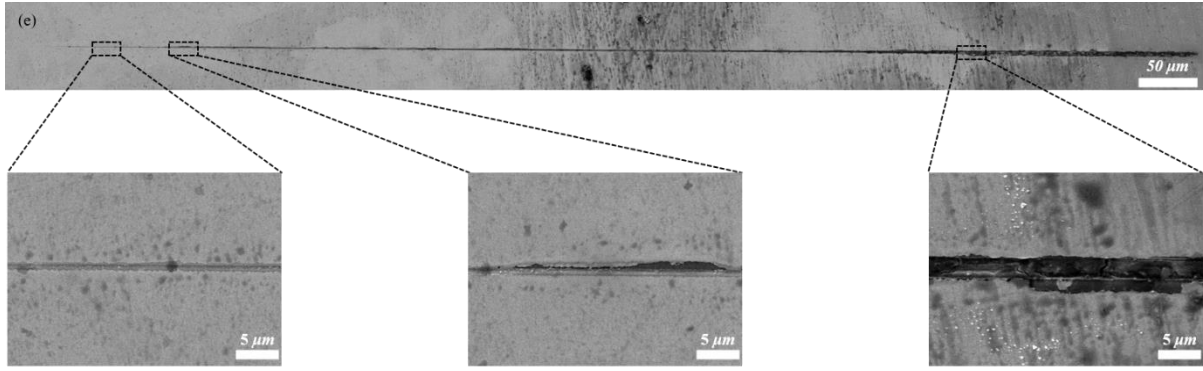


그림. 4-25. (a) -0.6 V, (b) -0.8 V, (c) -1.0 V, (d) -1.2 V, (e) -1.4 V 의 조건에서 증착된 구리 박막의
스크래치 트랙

4. 4. 3. 증착 시간에 따른 구리 박막의 스크래치 저항 측정

사전 증착 실험을 통해 가장 균일하고 미세한 핵형성 조건은 pH 7, -0.8 V, 60 초에서 증착이 일어났을 때임을 알 수 있었다. 따라서 구리 박막이 완성된 60 초부터 시간을 늘려 구리 박막의 스크래치 저항을 측정하였다. 그림. 4-26(a)는 시간에 따른 current transient curve 를 보여준다. 60 초와 240 초의 증착조건보다 나머지 네 가지의 조건에서 전해도금이 진행될 때 더 낮은 전류 밀도가 가해졌다. 따라서 이러한 차이로 인해 구리 핵의 크기가 변하며, 증착량 및 증착 된 층의 두께가 변하게 된다. 하지만 대부분의 조건에서 핵의 크기는 거의 일정하게 유지되었다. 그러나 표면은 180 초의 증착 시간 후에 구리 핵들이 뭉친 클러스터 형태로 관찰되었다. [29, 46-48]

그림. 4-27 은 증착 시간에 따른 구리 박막의 스크래치 저항 측정 결과이다. 환원전위를 달리하여 스크래치 저항을 측정한 것과 같이 첫 번째 발생한 박리는 pH 를 달리하여 진행한 구리 박막보다 적용된 더 낮은 수직하중에서 발생했다. 또한, 그림. 4-27(a) ~ (e)에서 확인할 수 있듯 수평하중이 급격히 증가하는 두 번째 지점에서 필름의 완전한 박리가 발생함을 확인하였다. 증착 시간이 증가함에 따라 구리 박막의 이론적증착량이 변하게 된다. 하지만 두께가 증가함에도 불구하고 첫 번째 박리 발생은 수직하중이 약 7 mN 전 후로 발생했다. 따라서 구리 층이 두꺼워짐에도 불구하고 구리 층과 몰리브덴 층의 두께는 동일한 핵 크기로 인해 거의 일정하게 유지되는 것으로 확인되었다. [52, 53]

그림. 4-28 은 SEM 으로 관찰한 각 시편의 스크래치 트랙을 보여준다. 모든 조건에서 스크래치 트랙을 따라 스크래치 파편이 발견되었으며 이 때 구리 박막은 탄성 변형의 거동을 따릅니다. 이후 가해지는 하중이 증가함에 따라 구리 박막이 파괴가 발생한다. 또한, 0.25 mm 스크래치 트랙의 지점에서 첫 번째 박리 지점을 확인할 수 있었고, 그림. 4-27(f)에서 확인할 수 있듯 수평하중이 급격한 증가한 지점에서 박리가 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 이 후 구리 박막은 취성 변형 거동과 함께 박막의 파단에 영향을 미치는 하중을 받아 파괴가 일어나기 시작한다. 그림. 4-28(a) ~ (e)에서 보는 바와 같이 약 0.5 mm 정도 나노스크래치시험이

진행되었을 때 구리 박막이 완전히 파괴된 것을 확인할 수 있다. 스크래치 트랙의 마지막 부분에서 구리 박막과 몰리브덴 층 사이의 박리가 종료되고 몰리브덴 층과 SiO₂ 사이에 박리가 발생하여 파괴가 진행된다.

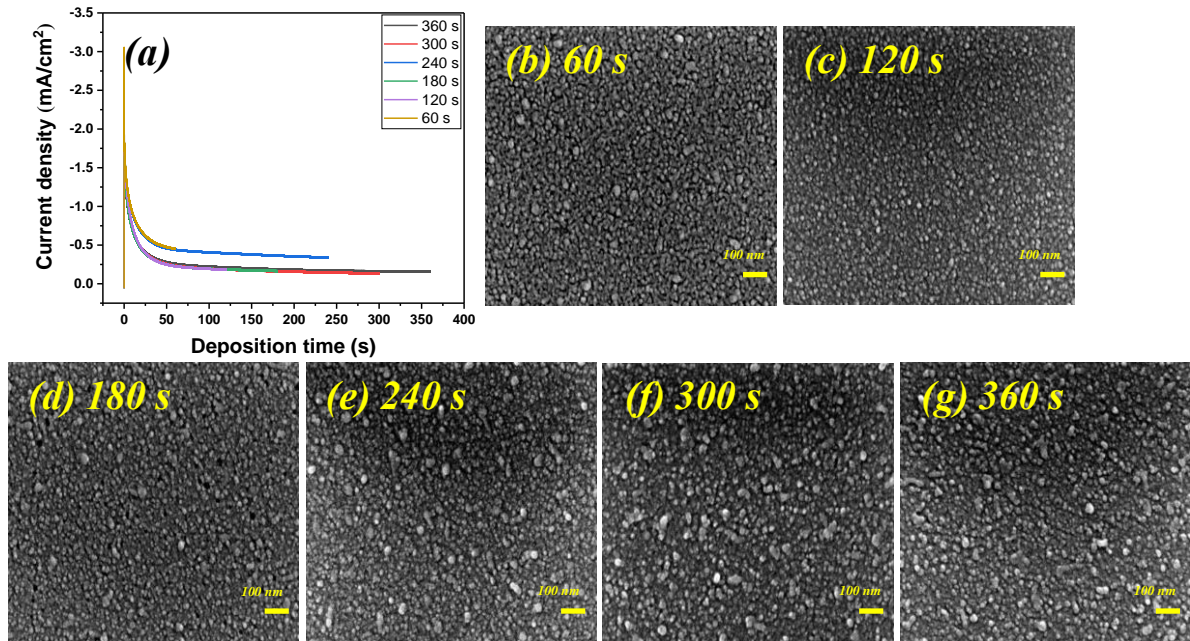


그림. 4-26. (a) pH 7 조건에서 -0.8 V의 인가전위를 다른 증착시간 동안 가한 current transient curve, (b-g) 해당 증착조건에서 증착된 박막의 SEM 이미지.

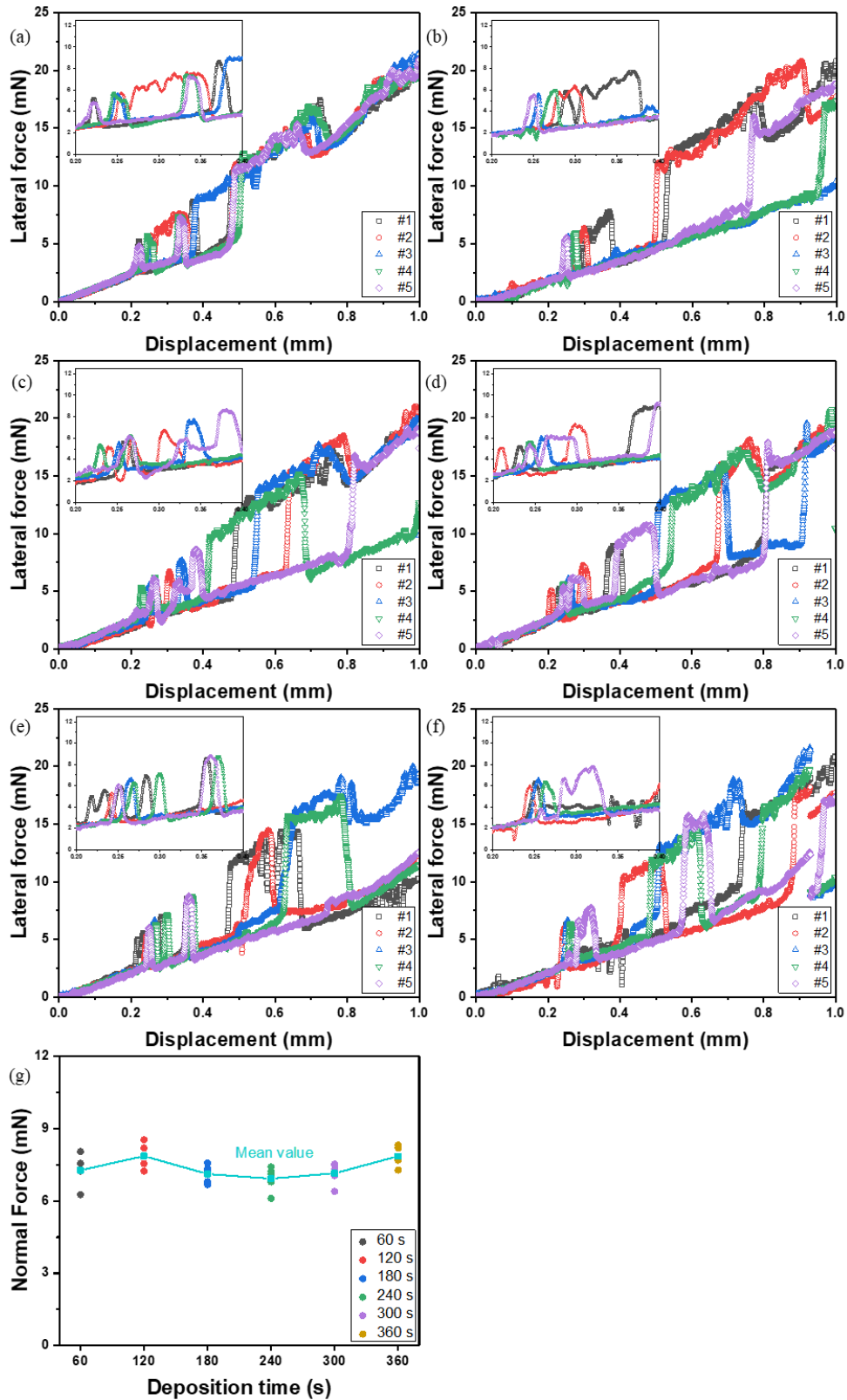
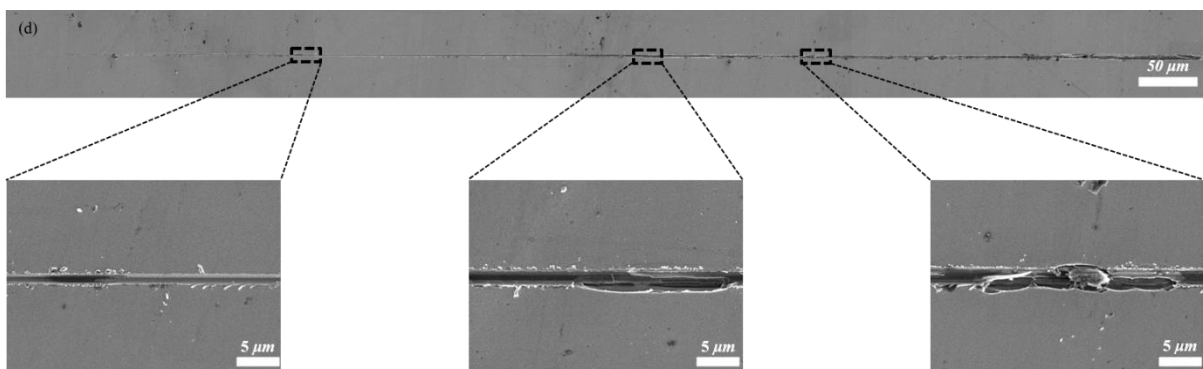
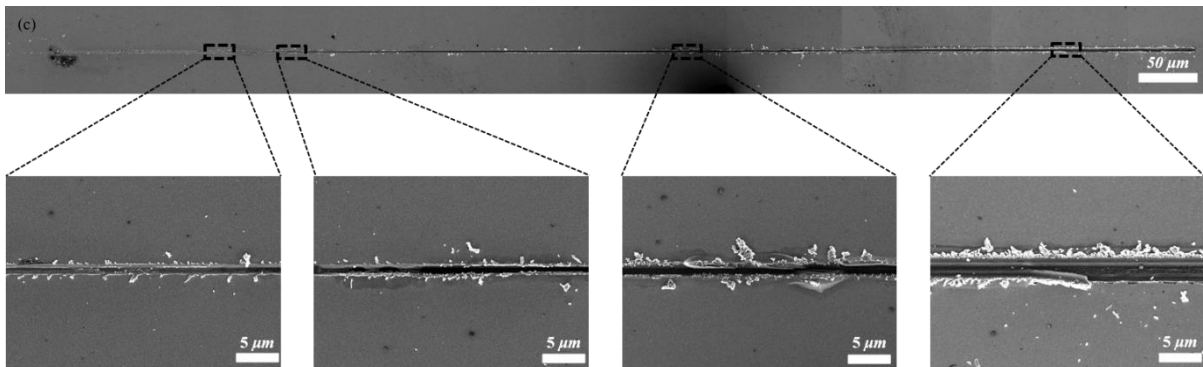
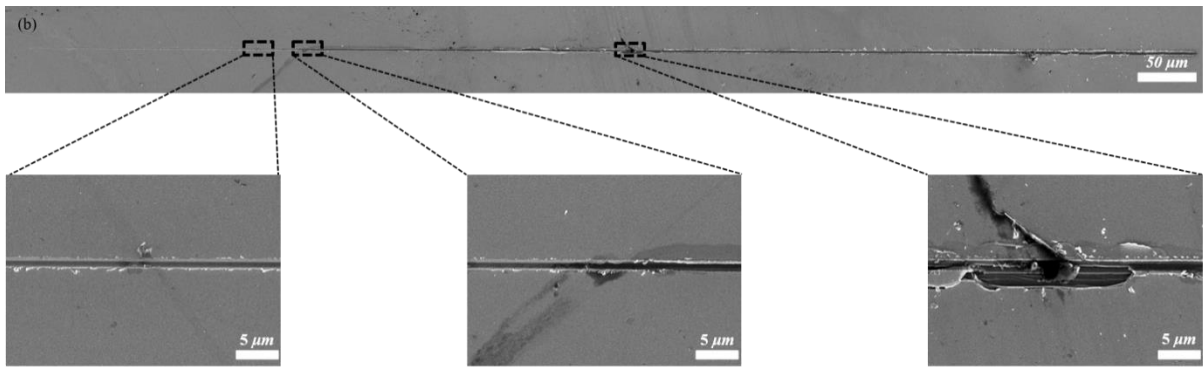
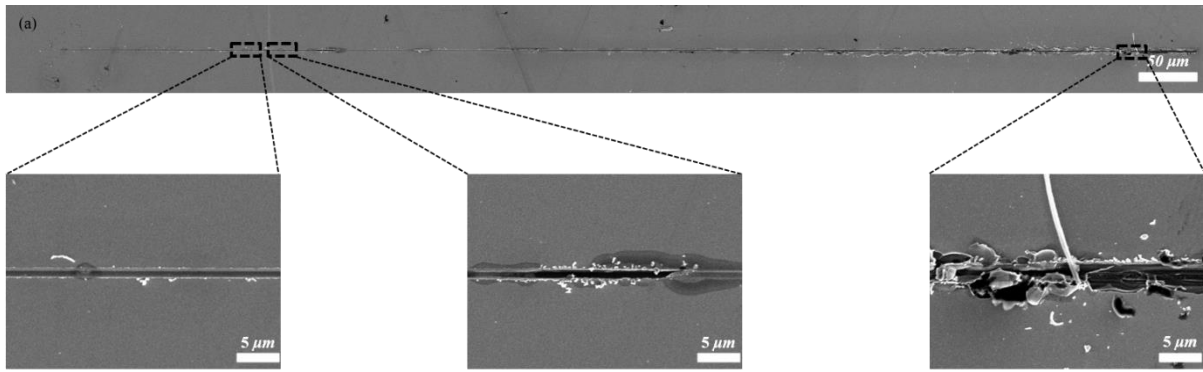


그림. 4-27. (a) 60 s, (b) 120 s, (c) 180 s, (d) 240 s, (e) 300 s, (f) 360 s의 증착시간에서 나노스크래치시험

중 발생한 수평하중, (f) 각 조건에 따른 수평하중이 급격히 증가한 지점에서의 수직하중



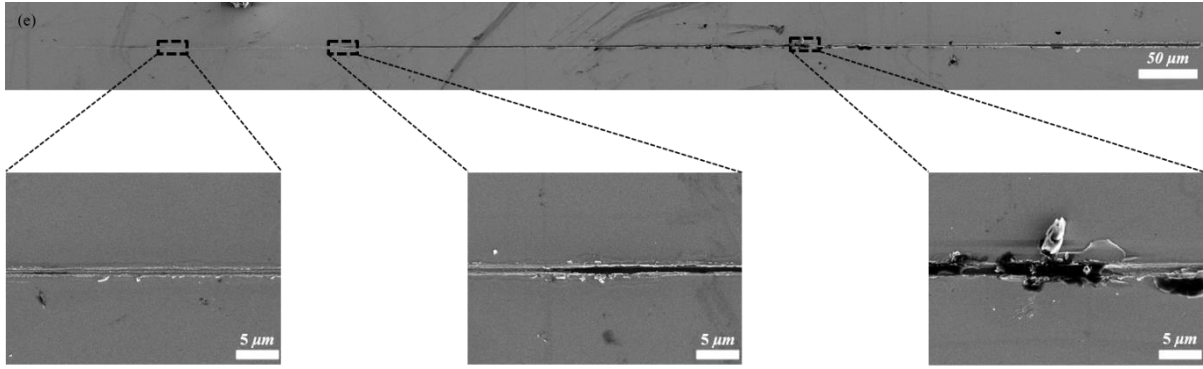


그림. 4-28. (a) 120 s, (b) 180 s, (c) 240 s, (d) 300 s, (e) 360 s 의 증착시간에서 증착된 구리 박막의 스크래치 트랙 (그림. 4-25. (b): 60 s 의 스크래치 트랙)

4. 5. 억제제의 농도에 따른 전해도금 실험

앞선 전해도금 실험을 통해 가장 균일하고 미세한 구리 박막의 증착 조건을 pH 7, -0.8 V, 60 초의 조건에서 증착되는 것을 확인하였다. 이와 억제제가 첨가됨에 따라 변화되는 구리 박막의 증착 거동을 설명하고자 대표적인 억제제인 PEG 의 농도를 달리하여 실험을 진행하였다. [60] 먼저 그림. 4-29(a)의 CV 를 통해 최적의 PEG 농도를 구하고자 하였다. 이러한 이유는 억제제의 농도가 증가하여도 일정 수준에 도달하게 되면 억제효과가 미미하기 때문이다. 따라서 PEG 를 넣지 않은 경우부터 10 ~ 1000 μM 사이에서 PEG 의 농도를 달리하여 CV 를 진행하였다. 이후 그림. 4-29(b)와 같이 각 조건에 따른 산화영역을 적분하였다. 억제제인 PEG 의 효과로 인해 PEG 의 농도가 증가할수록 억제효과가 발생하여 영역이 줄어드는 현상이 나타난다. 이 적분 영역을 Q 로 표기하며 PEG 를 넣지 않은 경우는 Q_0 로 설정하였다. [61, 62]

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{\text{The integral values of coulomb with Cu stripping peaks according to PEG concentration}}{\text{The integral values of coulomb with Cu stripping peaks without PEG}}$$

이후 0 ~ 100 μM 을 저농도구간, 100 ~ 1000 μM 을 고농도구간으로 나눈 뒤 각 구간에 따른 Q/Q_0 을 직선으로 그은 후 두 직선의 교차점인 100 μM 을 최적의 농도로 설정하였다. (그림. 4-30)

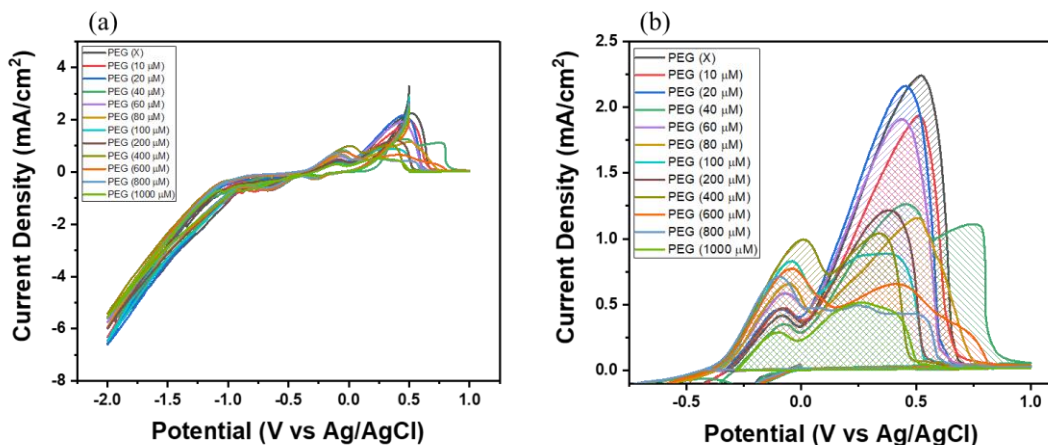


그림. 4-29. (a): PEG 농도에 따른 CV (b): PEG 농도에 따른 산화영역

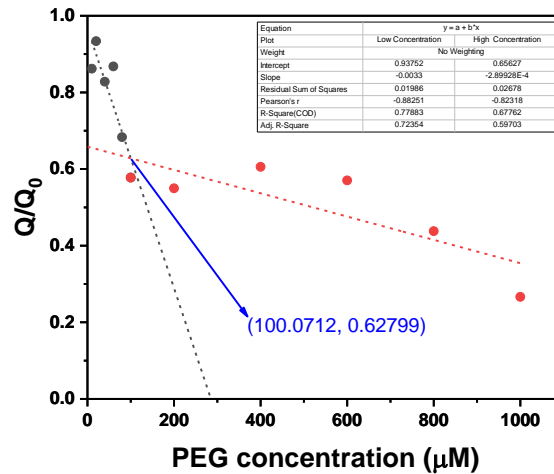


그림. 4-30. 저농도구간과 고농도구간에서 Q/Q_0

최적의 농도인 PEG 100 μM 을 기준으로 PEG 농도에 따른 전해도금 양상에 대해 확인하고자 PEG 를 넣지 않은 조건과 PEG 를 10 ~ 400 μM 넣어 대시간전위차법을 진행하였다. 그림. 4-31 의 current transient curve 를 보면 0 ~ 20 초 사이 발생하는 전류밀도가 감소하는 것을 확인하였다. 이렇게 전류밀도가 감소하는 이유는 PEG 가 첨가됨에 따라 전극 표면에 PEG 가 흡착되고 전류의 흐름을 방해하여 증착이 억제되었기 때문이다. 이러한 이유로 인해 PEG 농도가 증가할수록 증착되는 구리 박막의 두께는 감소할 것이며 이에 따른 이론적증착량 또한 감소할 것이다. 이는 그림. 4-32 의 SEM 이미지를 통해서도 확인할 수 있다. 그림. 4-32 을 보면 PEG 의 농도가 증가할수록 구리 핵의 크기는 감소하는 것을 확인할 수 있다. 최적의 농도로 설정한 100 μM 보다 높은 농도에서는 더 이상 핵의 크기가 줄어들지 않는 것을 확인할 수 있는데, 이는 PEG 의 농도가 4 배 증가하여도 억제 효과가 핵 크기에 영향을 크게 주지 않은 것을 알 수 있다. 또한, PEG 의 농도가 증가하면서 표면에 증착이 안된 영역이 기공처럼 발생한다. [5, 11, 29, 61]

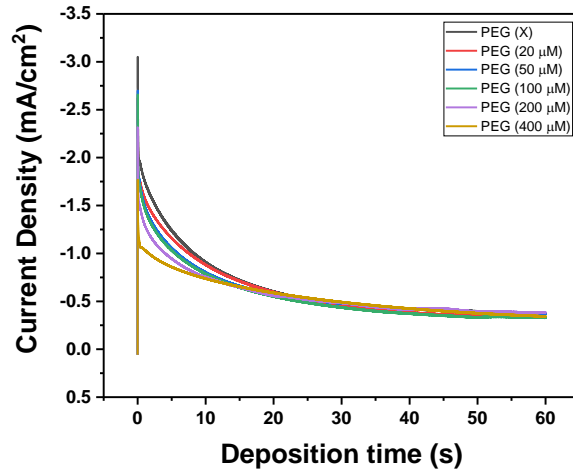


그림. 4-31. PEG 농도에 따른 current transient curve

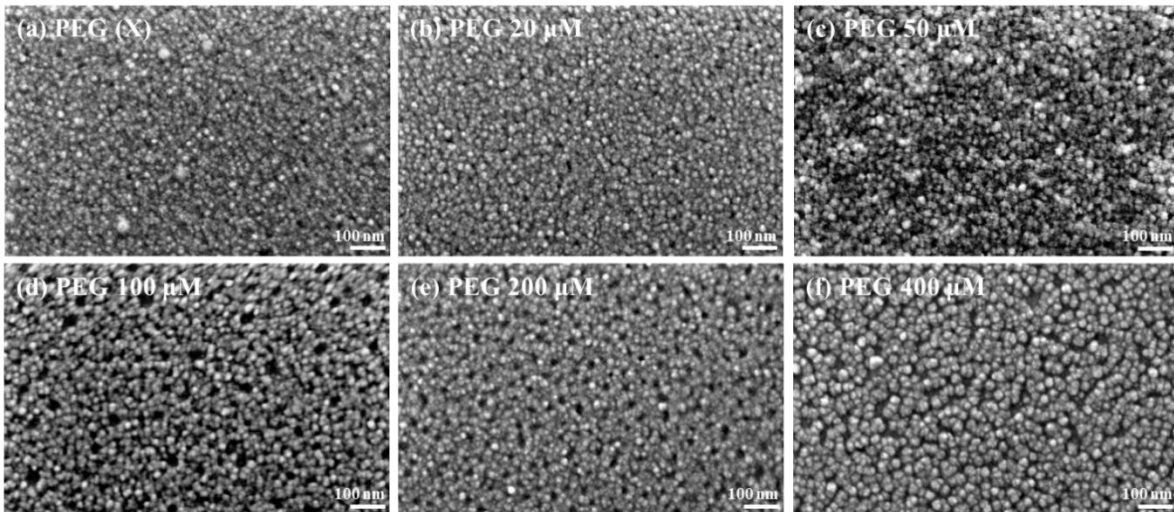


그림. 4-32. PEG 농도에 따라 증착된 구리 박막의 표면 SEM 이미지

그림. 4-33 은 PEG 농도를 달리하여 증착된 시편의 단면 SEM 이미지이다. pH 에 따른 구리 박막의 스크래치 저항 측정과 마찬가지로의 방법으로 실제 증착된 두께를 계산하였다. 그림. 4-33 과 같이 PEG 농도가 증가할수록 PEG 의 억제효과로 인해 전해도금 시 발생하는 총 전류밀도가 감소하게 된다. 따라서 PEG 가 증가함에 따라 이론적증착량은 감소하게 된다. 표. 4-8 에서 나타난

것처럼 이론적증착량 미세하게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이와 SEM 단면 분석을 통해 얻은 실제증착량을 비교해보면 PEG 농도가 증가할수록 실제증착량 역시 감소하며, 이를 통해 계산된 전류효율은 90%이상을 달성하다 PEG 400 μM 의 조건에서 약 80%로 감소하였다. 증가한 PEG 농도의 영향으로 억제효과가 크게 작용하여 두껍게 증착이 발생하지 않았기 때문이다. 200 μM 의 조건에서는 제대로 된 단면분석이 진행되지 않아 전류효율을 계산하지 못했다.[63]

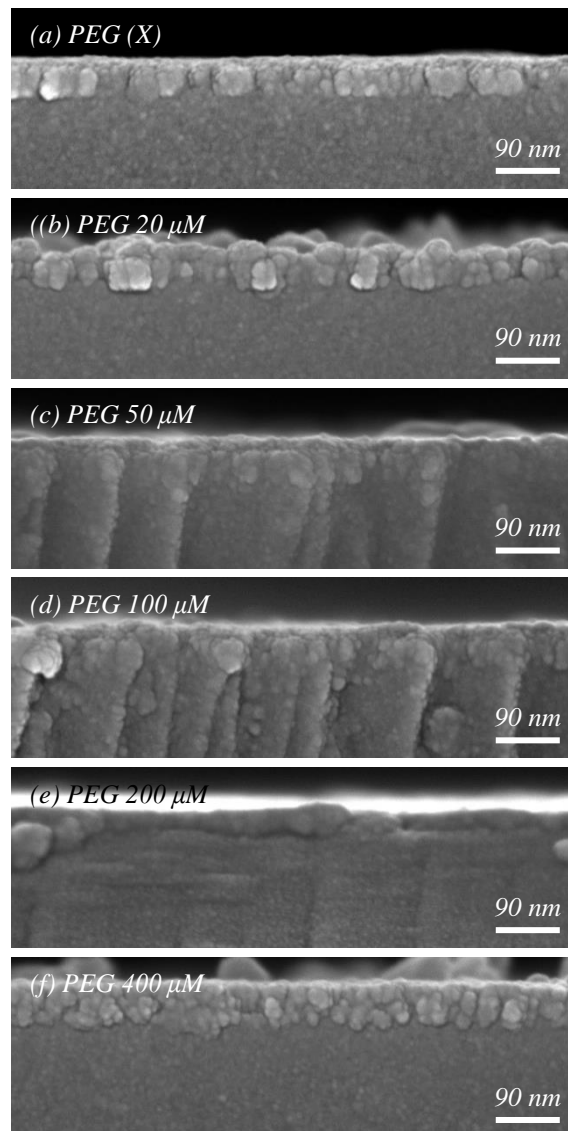


그림. 4-33. PEG 농도에 따라 증착된 구리 박막의 단면 SEM 이미지

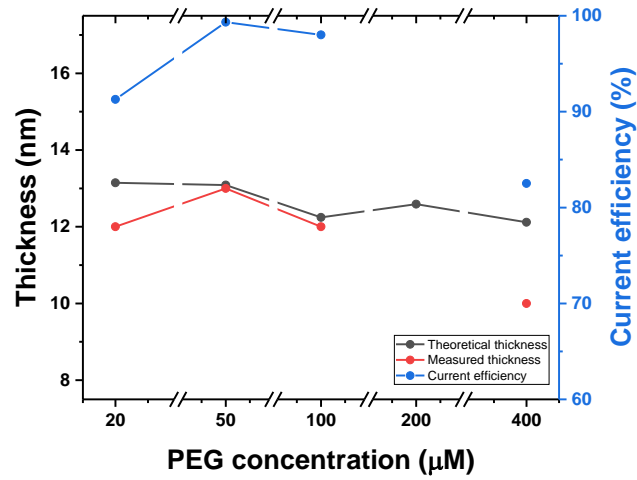


그림. 4-34. PEG 농도에 따른 이론적증착량, 실제증착량, 전류효율(실제증착량/이론적증착량 x 100)

표. 4-8. PEG 농도에 따른 이론적증착량과 실제증착량의 수치

PEG concentration (μM)	20	50	100	200	400
Theoretical thickness (nm)	13.1	13.1	12.2	12.6	12.1
Measured thickness (nm)	12	13	12	-	10

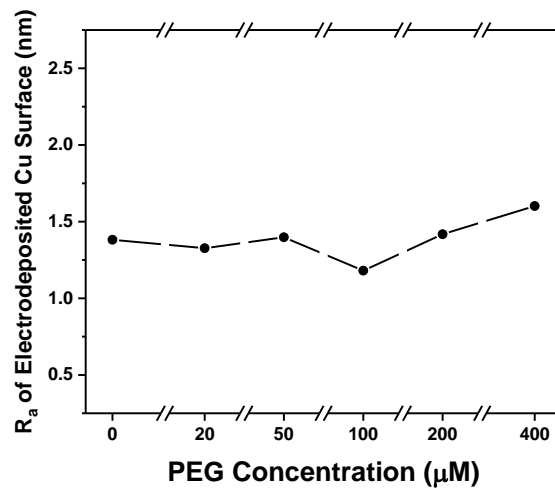


그림. 4-35. PEG 농도에 따라 증착된 구리 박막의 거칠기

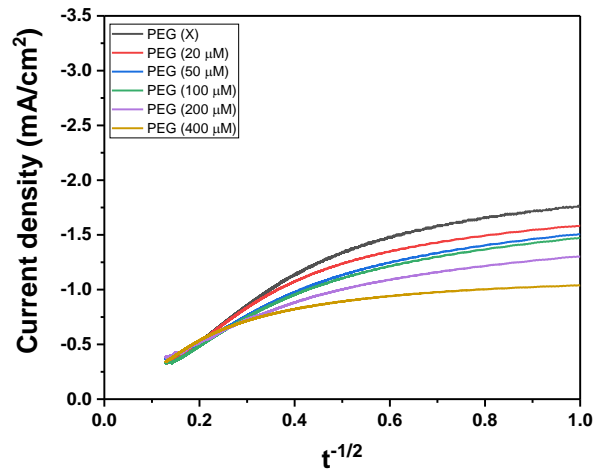


그림. 4-36. PEG 농도에 따른 current transient curve 를 i vs $t^{-1/2}$ 로 변환한 그래프

표. 4-9. PEG 농도에 따른 R_a 와 확산계수

PEG concentration (μM)	X	20	50	100	200	400
R_a (nm)	1.382	1.327	1.398	1.18	1.418	1.602
Diffusion coefficients ($\times 10^6 \text{ cm}^2/\text{s}$)	7.64	7.53	4.75	5.34	3.37	2.98

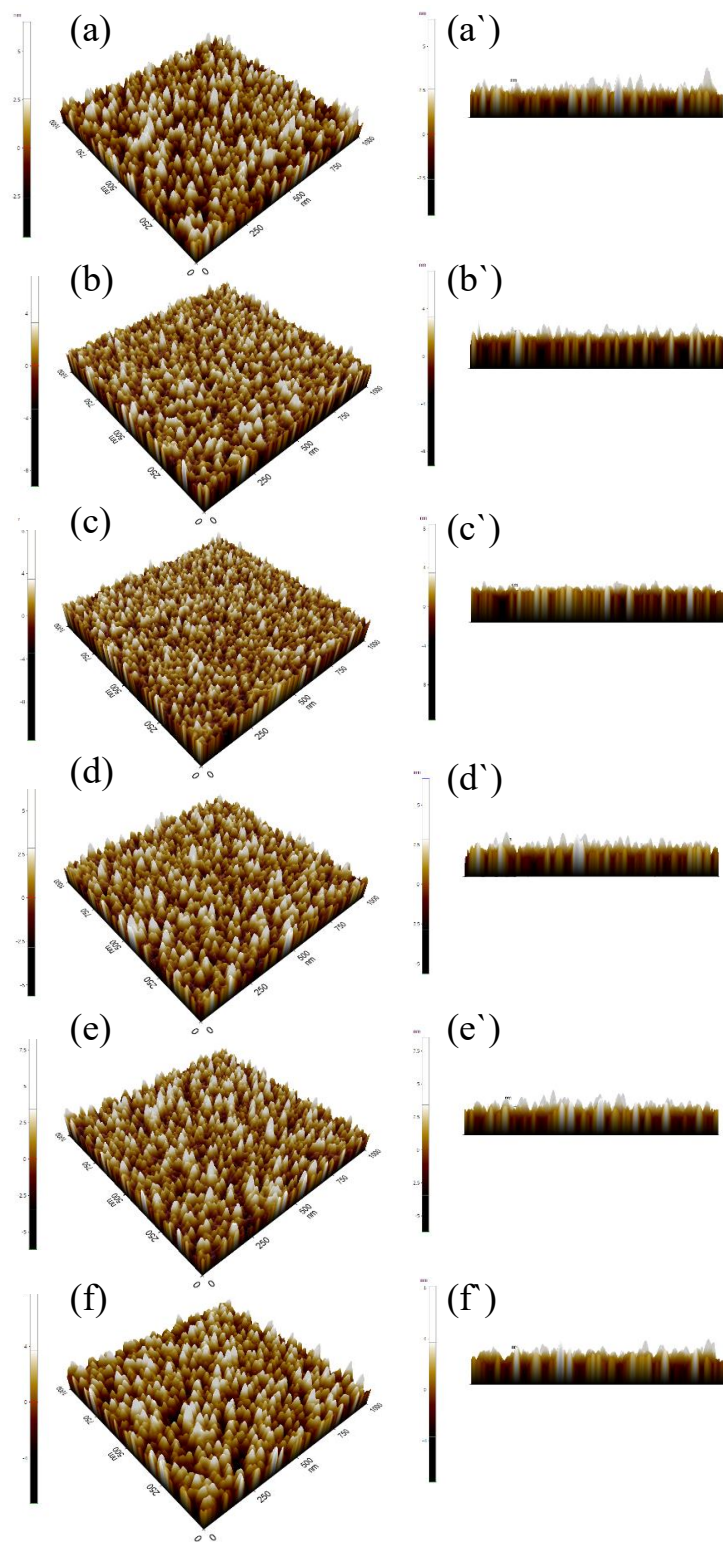


그림. 4-37. PEG 의 농도에 따라 증착된 구리 박막의 AFM 이미지 (a) PEG (X), (b) PEG 20 μM , (c) PEG 50 μM , (d) PEG 100 μM , (e) PEG 200 μM , (f) PEG 400 μM , (a'-f) 같은 조건에서의 AFM 단면

이미지

그림. 4-38 은 PEG 농도에 따른 구리 박막의 스크래치 저항 측정 결과이다. 그림. 4-38 을 통해 다른 나노스크래치시험의 결과에 비해 비교적 높은 수직하중과 수평하중을 가진 것을 확인할 수 있다. 그림. 4-38(f)를 보면 PEG 농도가 증가함에 따라 구리 박막의 박리가 발생하는 수직하중이 증가하다가 100 μ M 이후 감소한다. 이는 표면거칠기와 상반대는 경향을 나타내는데 표면거칠기가 낮을수록 균일한 박막이 형성되었고, 균일한 박막은 비교적 적은 결함으로 인해 수직하중이 증가한다. PEG 를 첨가하였을 때 증착 된 구리 박막의 두께가 2 nm 정도로 미세한 차이를 나타낸다. 이러한 결과는 PEG 의 농도를 달리하여 구리 박막을 증착했을 때, 거의 비슷한 수직하중에서 박리가 발생하는 것으로 해석된다. [52, 53]

그림. 4-39 은 SEM 으로 분석한 각 시편의 스크래치 트랙이다. ①의 부분에서는 구리 박막의 탄성 변형거동으로 인해 스크래치 트랙을 따라 스크래치 파편들이 관찰된다. ②의 부분에서 나타나듯 증가한 하중으로 인해 뜯기거나 내부에서 팽창이 발생한 모습 같이 구리 박막이 파괴가 발생한다. 이때 스크래치 트랙의 지점은 0.4 mm 으로 첫 번째 박리 지점으로 설정하였고, 그림. 4-38(f)과 같이 이 지점에서 다른 층을 파고들기 위해 더욱 큰 수평하중이 급격한 증가한다. ③의 지점 이 후 취성 변형 거동으로 발생하는 박막의 파괴가 일어나기 시작한다. [54-57]

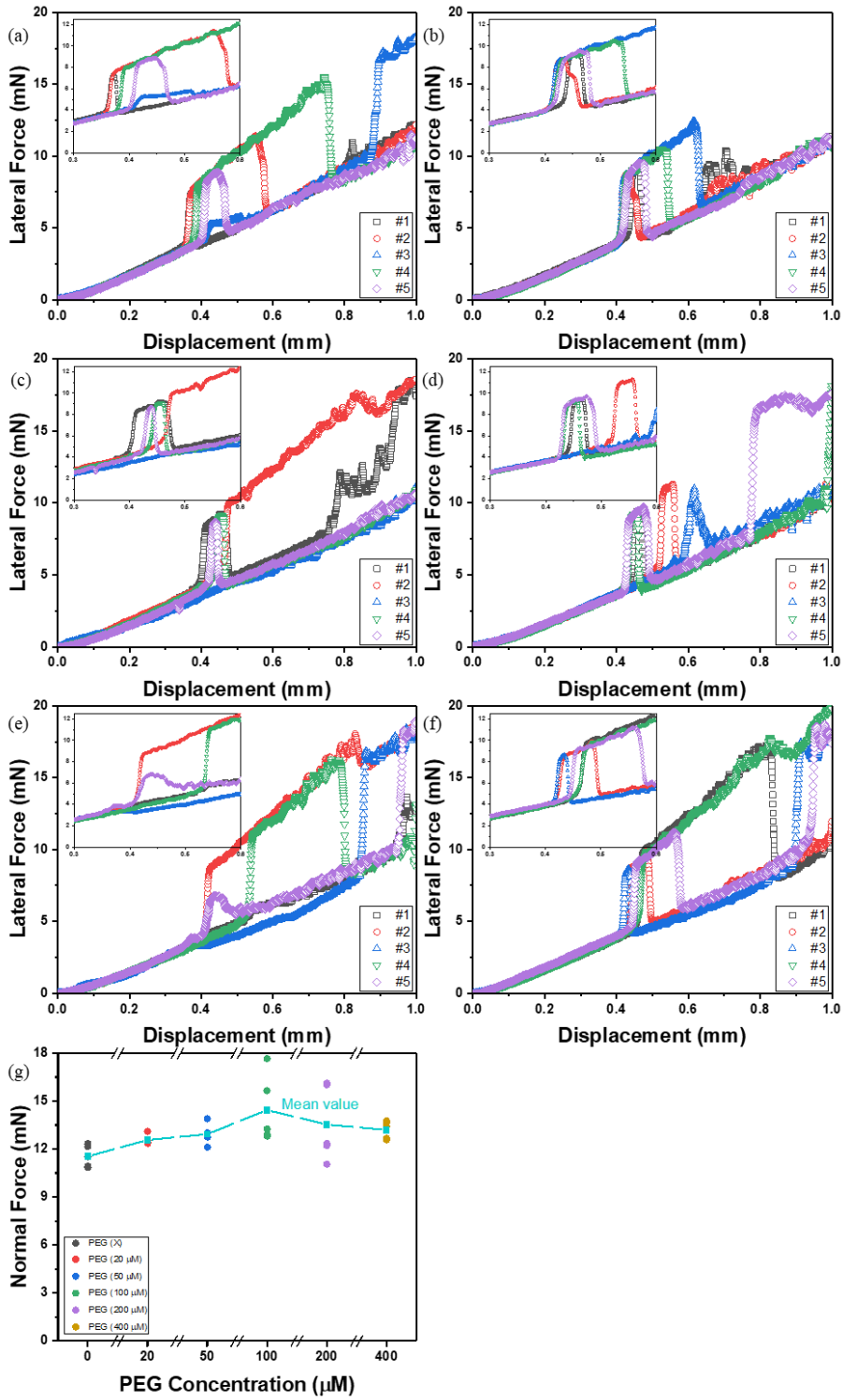
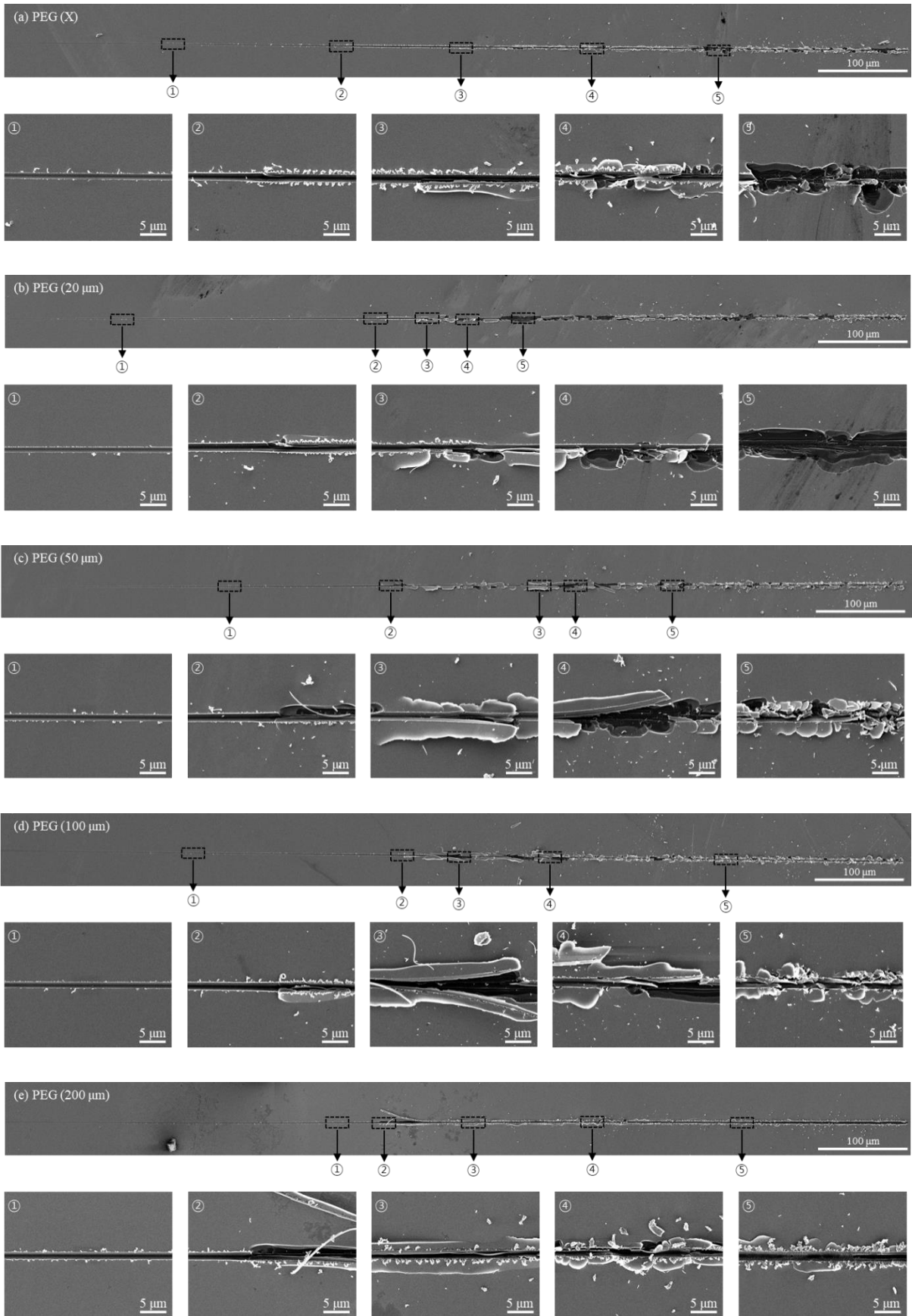


그림. 4-38. (a) PEG (X), (b) PEG 20 μM , (c) PEG 50 μM , (d) PEG 100 μM , (e) PEG 200 μM , (f) PEG 400 μM 의 농도에서 나노스크래치시험 중 발생한 수평하중, (g) 각 조건에 따른 수평하중이 급격히 증가한 지점에서의 수직하중



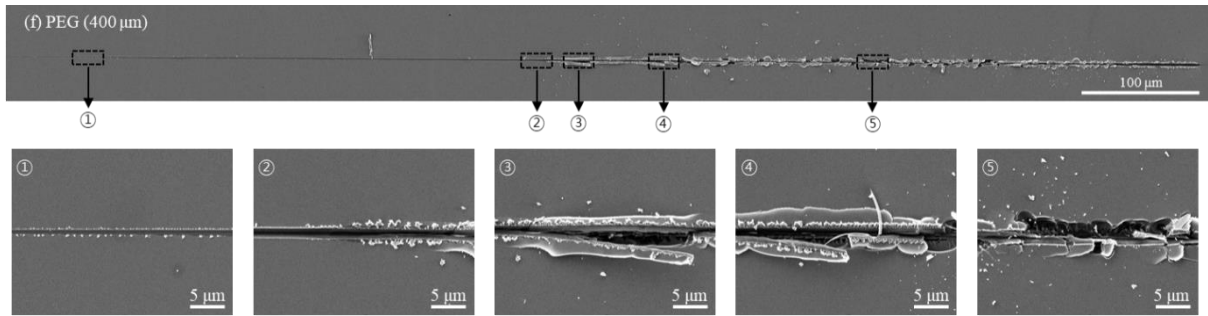


그림. 4-39. (a) PEG (X), (b) PEG 20 μM , (c) PEG 50 μM , (d) PEG 100 μM , (e) PEG 200 μM , (f) PEG 400 μM 의 농도에서 증착된 구리 박막의 스크래치 트랙

4. 6. PEG 100 μM 에서 증착 시간에 따른 전해도금 실험

PEG 100 μM 의 조건에서 억제효과를 좀 더 알아보려고 증착 시간을 달리하여 구리 박막의 증착 거동을 확인하였다. 그림. 4-40(a)과 같이 증착 시간에 따라 current transient curve 가 일치하는 경향이 나타났다. 그림. 4-40(b)는 그림. 4-40(a)의 초기 영역에 대해 확대한 그래프이다. 그림. 4-40(b)를 보면 모든 증착조건에서 0.2 초를 기준으로 정점이 발견된다. 하지만 320 초, 160 초, 5 초의 증착 조건에서 나머지 조건보다 비교적 낮은 전류밀도가 가해진 것을 확인할 수 있다. [64, 65]

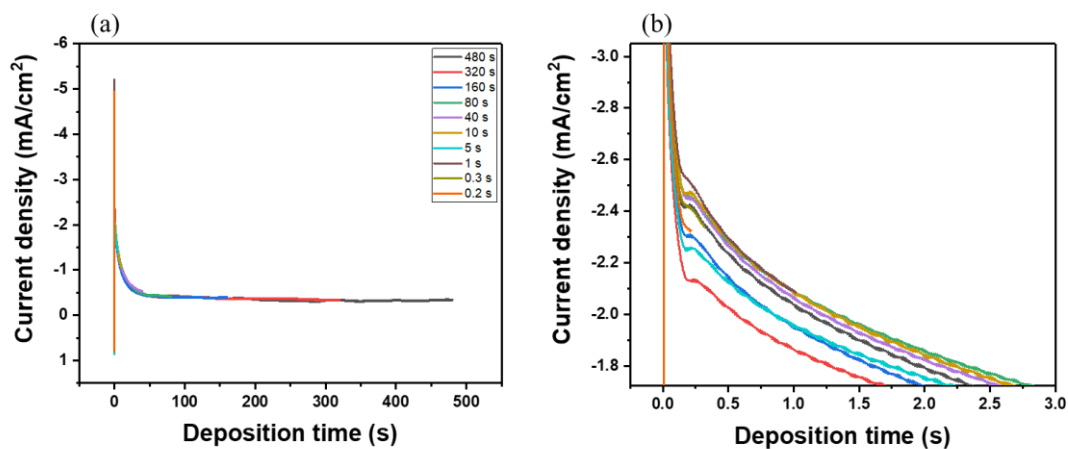


그림. 4-40. (a) PEG 100 μM 의 조건에서 증착시간을 달리하여 얻은 current transient curve, (b) 초기 증착 시간의 영역을 확대한 그래프

그림. 4-41 은 증착시간에 따른 구리 박막의 증착 표면을 SEM 을 통해 분석한 결과이다. 정점이 발생한 시간인 0.2 초가 지난 후 몰리브덴 표면에는 구리 핵들이 생성되며 1 초까지는 몇몇의 구리 핵들이 생성된 것이 확인된다. 5 초가 지난 후에는 표면에 다수의 핵들이 생성되며, 10 초가 지날 때까지는 생성된 핵들과 생성되지 않은 영역이 공존한다. 이 때 이전에 생성되었던 핵들은 성장하며 크기가 커지고, 생성되지 않은 영역에서는 새로운 핵들이 생성된다. 40 초와 80 초의 증착시간에는 표면에 구리 박막이 생성된 것으로 보이며, 80 초에 비해 40 초에서 보다 많은 기공들이 관찰된다. 따라서 80 초의 증착시간에서 완전한 박막이 형성되었다고 볼 수 있다. 이 후

160 초씩 증착시간이 증가함에 따라 표면에 생성된 박막의 핵들이 더욱 커지며, 박막이 성장한다고 볼 수 있다.

이는 그림. 4-42 의 표면거칠기와 그림. 4-43 의 AFM 형상으로도 설명이 가능하다. 표. 4-10 에 나타나듯 R_a 와 R_{pv} 값은 10 초 이내의 증착시간까지 증가하다 10 초에서 40 초사이 감소하며, 80 초에서 가장 낮은 값을 가지고, 80 초 이후 증가한다. 이러한 결과를 통해 10 초의 증착시간 동안 표면에 핵들이 빠르게 생성되며, 40 ~ 80 초 사이 완전한 박막이 형성된 후 박막이 성장하는 거동을 확인할 수 있다. PEG 를 넣지 않고 실험을 진행했을 때에는 완전한 박막이 형성된 시간을 60 초라고 판단하였지만 PEG 를 넣은 실험에서는 80 초에서 완전한 박막이 형성되는 것으로 판단했다. 이러한 PEG 억제효과로 인해 박막이 완전히 형성되는 것을 늦추며 표 와 비교했을 때 R_a 와 R_{pv} 값을 증가시킨다. [66]

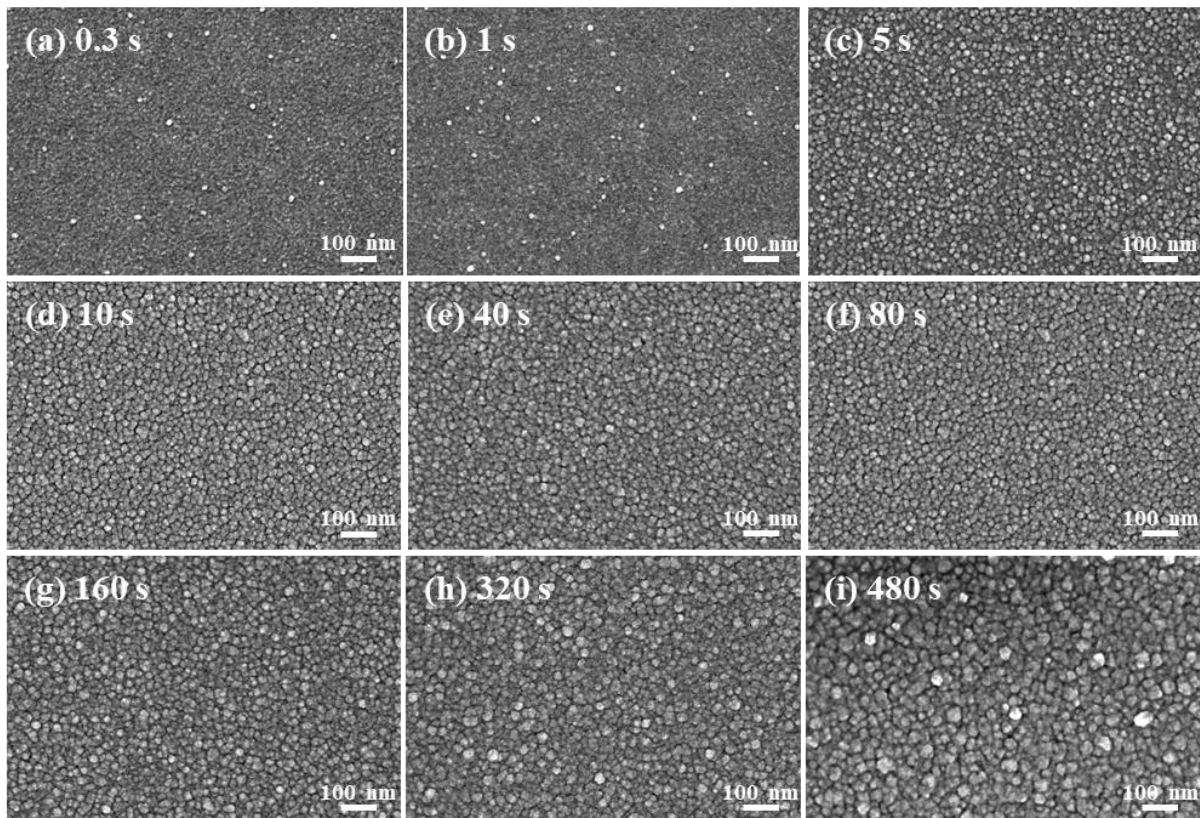


그림. 4-41. PEG 100 μM 의 조건에서 증착시간을 달리하여 증착된 구리 박막의 표면 SEM 이미지

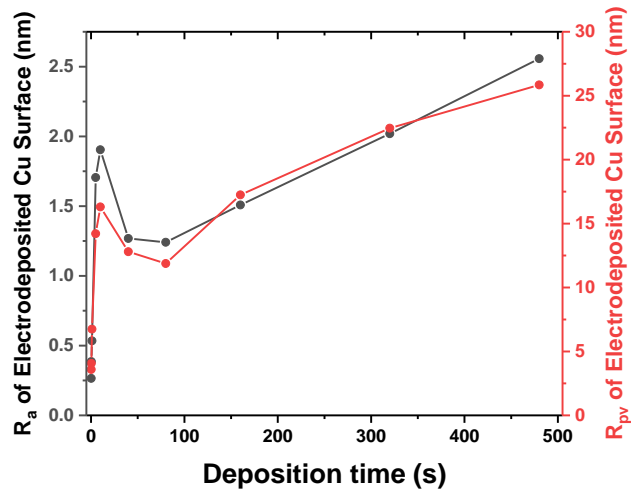


그림. 4-42. PEG 100 μM 의 조건에서 증착시간에 따른 표면거칠기

표. 4-10. PEG 100 μM 의 조건에서 증착시간에 따른 R_a , R_{pv} 의 수치

Deposition time (s)	0.2	0.3	1	5	10	40	80	160	320	480
R_a (nm)	0.265	0.386	0.534	1.705	1.904	1.268	1.241	1.508	2.019	2.557
R_{pv} (nm)	3.585	4.064	6.747	14.21	16.30	12.80	11.88	17.25	22.46	25.85

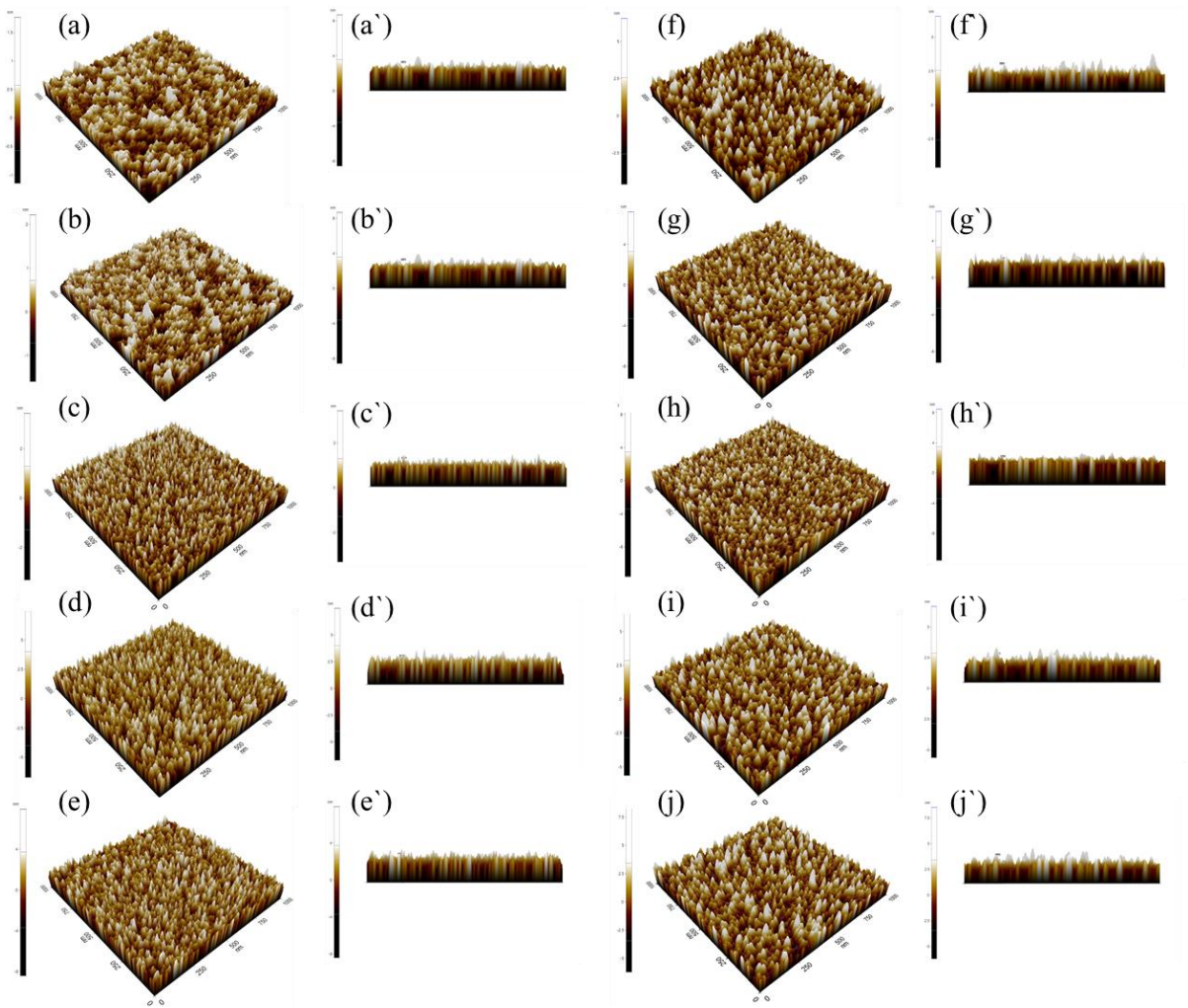


그림. 4-43. PEG 100 μM 의 조건에서 (a) 0.2 s, (b) 0.3 s, (c) 1 s, (d) 5 s, (e) 10 s, (f) 40 s, (g) 80 s, (h) 160 s, (i) 320 s, (j) 480 s 의 시간 동안 가해진 구리 박막의 AFM 이미지, (a'-j') 같은 조건에서의 AFM 단면 이미지

그림. 4-44 은 PEG 100 μM 의 조건에서 증착시간을 달리하여 증착된 시편의 단면사진이다. 먼저 시간이 증가할수록 표면의 형상이 거칠어진다. 이러한 이유는 표. 4-10 과 같이 증착시간이 증가함에 따라 구리 핵들이 뭉쳐 거칠기가 증가하기 때문이다. 단면을 통해 구한 두께와 물리브덴 층의 평균 두께의 차를 증착된 구리 박막의 두께로 가정하고 증착시간에 따른 전류효율을 그림. 4-45 와 같이 계산하였다. 매우 낮은 증착시간인 0.2 초, 0.3 초, 1 초의 경우에는 두께를 측정할 수 없었다. 증착시간이 증가함에 따라 가해지는 전류밀도의 총량이 증가하므로

이론적증착량과 실제증착량은 증가한다. 이를 바탕으로 표. 4-11 을 보면 증착시간이 증가할수록 더욱 두꺼운 층이 증착된 것을 확인할 수 있다. 이를 전류효율로 계산하였고, 증착조건에 따른 전류효율을 확인해보면 80 ~ 90%를 유지한다. 이렇게 증착 시 발생하는 전류효율이 100%에 도달하지 않은 이유는 PEG의 억제효과로 인해 100% 보다 낮은 전류효율이 측정됐다. [67]

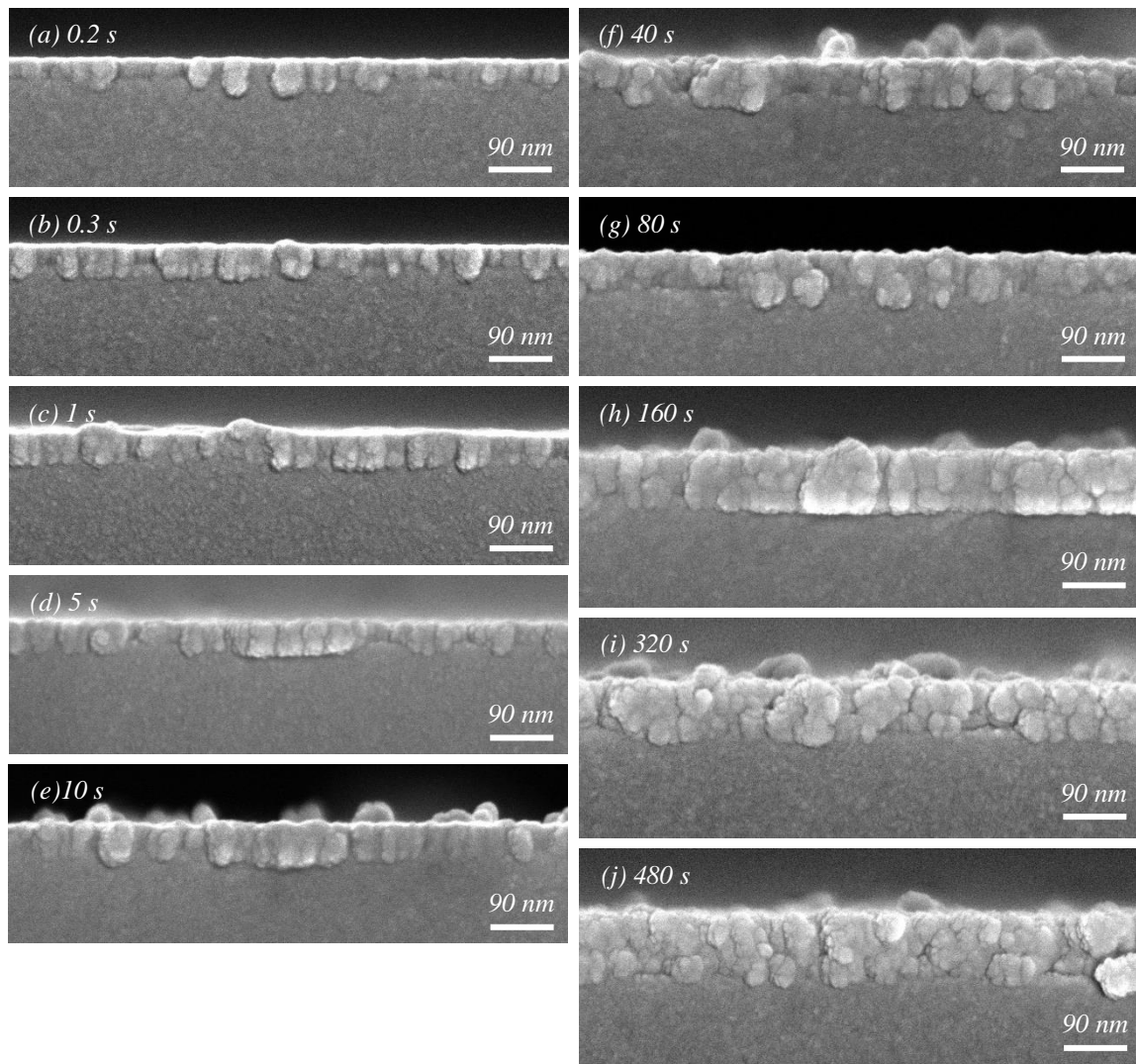


그림. 4-44. PEG 100 μM 의 농도조건에서 증착시간에 따라 증착된 구리 박막의 단면 SEM 이미지

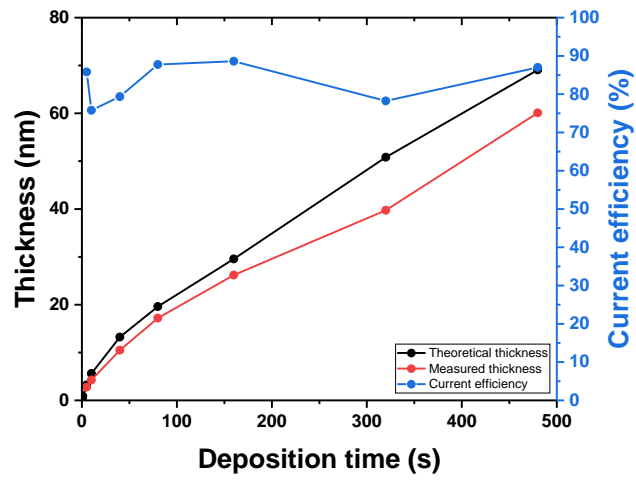


그림. 4-45. PEG 100 μM 의 농도조건에서 증착시간에 따른 이론적증착량, 실제증착량, 전류효율

표. 4-11. PEG 100 μM 의 농도조건에서 증착시간에 따른 이론적증착량, 실제증착량의 수치

Deposition time (s)	0.2	0.3	1	5	10	40	80	160	320	480
Theoretical Thickness (nm)	0.21	0.30	0.88	3.20	5.61	13.2	19.6	29.6	50.8	69.1
Measured Thickness (nm)	-	-	-	2.75	4.25	10.5	17.2	26.2	39.8	60.1

5. 결론

반도체의 8대 공정의 하나인 배선공정의 공정을 모사하여 구리 전해도금실험에 대해 연구하였다. 반도체의 성능이 증가함에 따라 내부배선으로 사용되는 구리 내부배선에서의 신뢰성이 중요해졌고, 이에 따라 미세한 핵 크기의 결함없는 구리 박막을 증착하는 것이 중요해졌다. 따라서 본연구에서는 직접전해도금법을 이용하여 몰리브덴 확산방지막에 구리 전해도금의 증착 거동과 그에 따른 특성 평가에 기준을 맞췄다. 먼저 착화제로 IDA를 사용하여 구리 박막을 증착하였고, 보다 균일한 증착을 이루어 내기 위해 확산제어조건에서 증착이 진행되었다. 최적 증착조건을 찾기위해 공정변수에 따른 실험을 진행하였고, 그에 대한 내용은 다음과 같다.

1. 구리 전해도금의 공정변수인 전해질의 pH, 환원전위, 증착시간을 달리하여 구리 박막을 성공적으로 증착시켰다.

구리 박막의 전해도금 시 무엇보다 전해질의 pH와 환원전위의 영향이 크기에 전해질의 pH와 환원전위를 달리하여 증착을 진행하였다. 먼저 CV와 화학평형상태도에 따라 실제 증착 조건에 관련있는 환원정점과 환원전위를 확인한 뒤 조건에 따라 증착된 박막의 미세 구조, 표면 거칠기, Cottrell equation을 통해 확산계수를 비교하여 최적의 증착조건이 pH 7, -0.8 V의 조건임을 알 수 있었다.

따라서 두 조건하에서 증착되는 구리 박막의 증착 거동에 대해 확인하고자 전해도금 시 사용되는 증착시간을 달리하여 실험을 진행하였다. 증착된 시편의 미세구조와 표면거칠기를 비교하여 구리의 핵생성 및 성장거동과 더불어 구리 박막이 형성되는 시점이 60 초임을 알 수 있었다.

2. 앞선 증착실험을 바탕으로 구리 박막의 계면접합력을 확인하고자 나노스크래치시험을 통해 조건에 따른 스크래치 저항을 얻을 수 있었다. pH 7과 -0.8 V의 조건에서 증착된

구리 박막이 형성되는 시간인 60초를 기준으로 증착 조건이 달라질 때 스크래치 저항의 변화에 대해 알아보았다. pH를 달리하여 증착된 구리 박막의 스크래치 저항은 미세하게 감소하는 것으로 확인되었다. 이와 반대로 환원전위를 달리하여 증착된 구리 박막의 스크래치 저항은 증가하는 경향을 나타내었는데, 이는 전해도금 시 인가되는 총 전류밀도에 영향으로 인해 전류밀도의 증감경향에 따라 박리가 발생하는 수직하중에 영향을 끼친 것으로 판단된다. 또한 pH 7, -0.8 V의 조건에서 시간을 달리하여 증착된 구리박막의 경우에는 박리 시 발생하는 수직하중이 일정한 범위 내에서 측정되는 것을 확인하였다. 이후 SEM 분석을 통해 실제 박리가 발생한 구리 박막의 표면을 관찰하며 구리 층과 몰리브덴 층 사이에서 나노스크래치시험 중 발생하는 변형거동에 대해 알 수 있었다.

3. 구리 전해도금 시 흔히 사용하는 첨가제의 하나인 억제제를 이용하여 PEG 농도에 따라 달라지는 증착 거동 및 계면접합력을 확인하였다. CV의 산화영역을 통해 최적의 PEG 농도를 계산하여 PEG 100 μM 을 기준으로 농도를 달리하여 증착실험을 진행하였다. PEG 농도가 증가함에 따라 증착된 시편의 SEM, AFM 분석을 통해 진행하였으며, 확산계수, 전해도금 시 발생한 전류효율을 통해 전해도금 시 PEG의 억제효과를 확인했다. 이를 바탕으로 PEG 농도에 따라 달라지는 계면접합력을 측정하고자 나노스크래치시험을 진행한 결과 일정한 범위 내에서 박리에 대한 수직하중이 측정되었다.

또한, PEG 100 μM 의 조건에서 증착시간을 달리하여 PEG의 억제효과가 구리 박막의 증착에 주는 영향을 알아보았다. 이전의 pH 7, -0.8 V의 증착 실험에서 완전한 박막이 형성되는 증착시간이 60초였지만, PEG 100 μM 이 가해졌을 때 약 20초가 늦은 80초에서 완전한 박막이 형성되는 것을 확인할 수 있었다.

6. Reference

1. Bicelli, L.P., et al., *A review of nanostructural aspects of metal electrodeposition*. Int. J. Electrochem. Sci, 2008. **3**(4): p. 356-408.
2. Albensi, B.C., et al., *Electrical stimulation protocols for hippocampal synaptic plasticity and neuronal hyper-excitability: are they effective or relevant?* Experimental neurology, 2007. **204**(1): p. 1-13.
3. Chaberek Jr, S. and A. Martell, *Stability of metal chelates. I. Iminodiacetic and iminodipropionic acids*. Journal of the American Chemical Society, 1952. **74**(20): p. 5052-5056.
4. Chyan, O., T.N. Arunagiri, and T. Ponnuswamy, *Electrodeposition of copper thin film on ruthenium: a potential diffusion barrier for Cu interconnects*. Journal of the Electrochemical Society, 2003. **150**(5): p. C347.
5. Hasegawa, M., et al., *Void-free trench-filling by electroless copper deposition using the combination of accelerating and inhibiting additives*. Electrochemical and Solid State Letters, 2006. **9**(8): p. C138.
6. Leskelä, M. and M. Ritala, *Atomic layer deposition (ALD): from precursors to thin film structures*. Thin solid films, 2002. **409**(1): p. 138-146.
7. Iniesta, J., et al., *Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode*. Electrochimica Acta, 2001. **46**(23): p. 3573-3578.
8. Ono, H., T. Nakano, and T. Ohta, *Diffusion barrier effects of transition metals for Cu/M/Si multilayers (M= Cr, Ti, Nb, MO, Ta, W)*. Applied Physics Letters, 1994. **64**(12): p. 1511-1513.
9. Vukmirovic, M., et al., *Diffusion-limited current density of oxygen reduction on copper*. Journal of the electrochemical society, 2002. **150**(1): p. B10.
10. Grujicic, D. and B. Pesic, *Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms*. Electrochimica Acta, 2002. **47**(18): p. 2901-2912.
11. Kim, K.O. and S. Kim, *Nano-Nucleation Characteristic of Cu–Ag Alloy Directly Electrodeposited on W Diffusion Barrier for Microelectronic Device Interconnect*. Journal of nanoscience and nanotechnology, 2016. **16**(5): p. 5173-5178.
12. Grujicic, D. and B. Pesic, *Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition from ammoniacal solutions on vitreous carbon*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(22): p. 4426-4443.
13. Heerman, L. and A. Tarallo, *Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth*. Journal of Electroanalytical chemistry, 1999. **470**(1): p. 70-76.
14. Valencia, D.P. and F.J. González, *Understanding the linear correlation between diffusion coefficient and molecular weight. A model to estimate diffusion coefficients in acetonitrile solutions*. Electrochemistry Communications, 2011. **13**(2): p. 129-132.
15. Adams, B.D., et al., *Current density dependence of peroxide formation in the Li–O₂ battery and its effect on charge*. Energy & Environmental Science, 2013. **6**(6): p. 1772-1778.
16. Moffat, T.P. and D. Josell, *Electrochemical processing of interconnects*. J. Electrochem. Soc, 2013.

- 160(12): p. Y7-Y10.
17. Stavreva, Z., et al., *Chemical-mechanical polishing of copper for interconnect formation*. Microelectronic Engineering, 1997. **33**(1-4): p. 249-257.
 18. Seah, C., S. Mridha, and L. Chan, *Adhesive strength of electroplated copper films*. Journal of Materials Processing Technology, 2001. **114**(3): p. 252-256.
 19. Pavan, P., et al., *Flash memory cells-an overview*. Proceedings of the IEEE, 1997. **85**(8): p. 1248-1271.
 20. Kim, M.J. and J.J. Kim, *Electrodeposition for the fabrication of copper interconnection in semiconductor devices*. Korean Chemical Engineering Research, 2014. **52**(1): p. 26-39.
 21. Bchir, O.J., et al., *Tungsten nitride thin films deposited by MOCVD: sources of carbon and effects on film structure and stoichiometry*. Journal of crystal growth, 2004. **261**(2-3): p. 280-288.
 22. Quemper, J.-M., et al., *Effects of direct and pulse current on copper electrodeposition through photoresist molds*. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2000. **10**(2): p. 116.
 23. Wang, S.J., et al., *Thermal stability of sputtered tungsten carbide as diffusion barrier for copper metallization*. Journal of the Electrochemical Society, 2001. **148**(9): p. G500.
 24. Harper, J., et al., *Mechanisms for microstructure evolution in electroplated copper thin films near room temperature*. Journal of applied physics, 1999. **86**(5): p. 2516-2525.
 25. Suh, H., et al., *Electroplating of Copper-Nickel Thin Films and Narrow Trenches*. Electrochemical and Solid State Letters, 2011. **14**(12): p. H483.
 26. Straumanis, M. and M. Dutta, *The divalency of tin ions formed during anodic dissolution and the behavior of the tin anode*. Inorganic Chemistry, 1966. **5**(6): p. 992-995.
 27. Mabbott, G.A., *An introduction to cyclic voltammetry*. Journal of Chemical education, 1983. **60**(9): p. 697.
 28. 김강오, *금속-리간드 착화물 형성 제어를 통한 구리 및 구리-은 합금 나노박막의 직접 전해도금 연구*. 2016, 울산대학교 대학원: 울산.
 29. Im, B., S. Kim, and S.-H. Kim, *Influence of additives upon Cu thin film growth on atomic-layer-deposited Ru layer and trench-filling by direct electrodeposition*. Thin Solid Films, 2017. **636**: p. 251-256.
 30. Martell, A.E. and R.M. Smith, *Critical stability constants*. Vol. 1. 1974: Springer.
 31. Smith, R.M. and A.E. Martell, *Critical stability constants: inorganic complexes*. Vol. 4. 1976: Springer.
 32. Smith, R. and A. Martell, *Critical stability constants, Vol. 3. Other organic ligands*. Plenum Press, 1977. **365**: p. 161.
 33. 연건흠, *3차원 셀 구조 주석-니켈 합금 전극 소재의 전기화학적 합성 연구*. 2019, 울산대학교: 울산.
 34. Volov, I., et al., *Electrodeposition of copper-tin film alloys for interconnect applications*. Electrochimica Acta, 2013. **89**: p. 792-797.

35. Bull, S.J. and E.G. Berasetegui, *An overview of the potential of quantitative coating adhesion measurement by scratch testing*. Tribology International, 2006. **39**(2): p. 99-114.
36. Kulkarni, A.K., et al., *Dependence of the sheet resistance of indium-tin-oxide thin films on grain size and grain orientation determined from X-ray diffraction techniques*. Thin Solid Films, 1999. **345**(2): p. 273-277.
37. Koura, N., et al., *Preparation of Various Oxide Films by an Electrophoretic Deposition Method: A Study of the Mechanism*. Japanese Journal of Applied Physics, 1995. **34**(Part 1, No. 3): p. 1643-1647.
38. He, Z., et al., *Effect of electrolyte pH on the rate of the anodic and cathodic reactions in an air-cathode microbial fuel cell*. Bioelectrochemistry, 2008. **74**(1): p. 78-82.
39. Youn, H., S. Kim, and S.-H. Kim, *Diffusion-controlled growth of Cu thin films electrodeposited directly on atomic-layer-deposited WC diffusion barrier for Cu interconnect*. Microelectronic Engineering, 2021. **248**: p. 111613.
40. 윤홍민, *전해액 중 첨가제 제어를 통한 금속의 전해도금과 침출 거동 연구*. 2019, 울산대학교: 울산.
41. Palomar-Pardavé, M., et al., *Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition*. Electrochimica Acta, 2005. **50**(24): p. 4736-4745.
42. Wang, Y., J.G. Limon-Petersen, and R.G. Compton, *Measurement of the diffusion coefficients of $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ and $[Ru(NH_3)_6]^{2+}$ in aqueous solution using microelectrode double potential step chronoamperometry*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011. **652**(1-2): p. 13-17.
43. Wang, X., et al., *Study of direct Cu electrodeposition on ultra-thin Mo for copper interconnect*. Microelectronic Engineering, 2016. **164**: p. 7-13.
44. Haas, O., et al., *Electrochemical Measurements of Diffusion Coefficients of Redox-Labeled Poly(ethylene glycol) Dissolved in Poly(ethylene glycol) Melts*. The Journal of Physical Chemistry, 1995. **99**.
45. Park, K.-S. and S. Kim, *Seedless Copper Electrodeposition onto Tungsten Diffusion Barrier*. Journal of The Electrochemical Society, 2010. **157**(12).
46. Im, B. and S. Kim, *Surface Morphology Evolution of Cu Thin Films Electrodeposited Directly on Ti Diffusion Barrier in Citric Acid*. Journal of The Electrochemical Society, 2015. **162**(10): p. D491-D496.
47. Kim, S. and D.J. Duquette, *Morphology Control of Copper Growth on TiN and TaN Diffusion Barriers in Seedless Copper Electrodeposition*. Journal of The Electrochemical Society, 2007. **154**(4).
48. Mercier, D., et al., *Study of Copper Electrodeposition Mechanism on Molybdenum Substrate*. Journal of The Electrochemical Society, 2013. **160**(12): p. D3103-D3109.
49. Haerifar, M. and M. Zandrahimi, *Effect of current density and electrolyte pH on microstructure of Mn-Cu electroplated coatings*. Applied Surface Science, 2013. **284**: p. 126-132.
50. Wu, W., N. Eliaz, and E. Gileadi, *The Effects of pH and Temperature on Electrodeposition of Re-Ir-Ni Coatings from Aqueous Solutions*. Journal of The Electrochemical Society, 2014. **162**(1): p. D20-D26.

51. Al Radadi, R.M. and M.A.M. Ibrahim, *Nickel-cobalt alloy coatings prepared by electrodeposition Part I: Cathodic current efficiency, alloy composition, polarization behavior and throwing power*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2020. **37**(9): p. 1599-1608.
52. Vieira, L., et al., *Scratch testing for micro- and nanoscale evaluation of tribocharging in DLC films containing silver nanoparticles using AFM and KPFM techniques*. Surface and Coatings Technology, 2014. **260**: p. 205-213.
53. Choi, D.-H., et al., *Study on ductile mode machining of single-crystal silicon by mechanical machining*. International Journal of Machine Tools and Manufacture, 2017. **113**: p. 1-9.
54. Ye, J., et al., *Nanoscratch evaluation of adhesion and cohesion in SiC/low-k/Si stacked layers*. Journal of Applied Physics, 2004. **95**(7): p. 3704-3710.
55. Lane, M., et al., *Adhesion and reliability of copper interconnects with Ta and TaN barrier layers*. Journal of Materials Research, 2000. **15**(1): p. 203-211.
56. Chawla, N., et al., *Characterization and Adhesion in Cu/Ru/SiO₂/Si Multilayer Nano-scale Structure for Cu Metallization*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2012. **22**(4): p. 1085-1090.
57. Chang, S.-Y. and Y.-C. Huang, *Analyses of interface adhesion between porous SiO₂ low-k film and SiC/SiN layers by nanoindentation and nanoscratch tests*. Microelectronic Engineering, 2007. **84**(2): p. 319-327.
58. Mohanty, U.S., et al., *Effect of Cd²⁺ on the electrodeposition of nickel from sulfate solutions. Part I: Current efficiency, surface morphology and crystal orientations*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2002. **526**(1): p. 63-68.
59. Tabakovic, I., et al., *Relationship of Fe²⁺ concentration in solution and current efficiency in electrodeposition of CoFe films*. Electrochimica Acta, 2011. **58**: p. 25-32.
60. Ji, C., et al. *The effect of polyethylene glycols upon copper electrodeposition in methanesulfonate electrolytes*. in *2011 12th International Conference on Electronic Packaging Technology and High Density Packaging*. 2011.
61. Tao, Z., et al., *Synergistic Effect of Different Additives on Microvia Filling in an Acidic Copper Plating Solution*. Journal of The Electrochemical Society, 2016. **163**(8): p. D379-D384.
62. Kang, J., et al., *Octylphenol ethoxylate surfactant as a suppressor in copper electrodeposition*. Transactions of the IMF, 2018. **97**(1): p. 22-27.
63. Shaheen, N.A., et al., *Hysteresis effects and roughness suppression efficacy of polyethylenimine additive in Cu electrodeposition in ethaline*. Electrochemistry Communications, 2020. **115**.
64. Wu, H., et al., *Inhibition Effect of CTAB on Electrodeposition of Cu in Micro Via: Experimental and MD Simulation Investigations*. Journal of The Electrochemical Society, 2019. **166**(15): p. D816-D825.
65. Sung, M., et al., *Effects of Organic Additives on Grain Growth in Electrodeposited Cu Thin Film during Self-Annealing*. Journal of The Electrochemical Society, 2017. **164**(13): p. D805-D809.
66. Barros, K.S., et al., *Evaluation of brass electrodeposition at RDE from cyanide-free bath using EDTA as a complexing agent*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2020. **865**.

67. Ibrahim, M.A.M., E.H. Ismail, and R.S. Bakdash, *Copper-rich copper–zinc alloy coatings prepared by electrodeposition from glutamate complex electrolyte: current efficiency, Tafel kinetics and throwing power*. Transactions of the IMF, 2019. **97**(5): p. 237-246.

7. Abstract

Semiconductor technology, which has grown in accordance with Moore's law, is considered a core technology in the 4th Industrial Revolution. As the level of semiconductor technology increases, the inside of semiconductor devices has been focused on high integration and miniaturization by reducing seam and void that act as internal defects. The object of this work was to fill a uniform copper layer without a defect using direct electrodeposition without a copper (Cu) seed layer in a trench structure currently used as an interconnect. Molybdenum (Mo) was used as a diffusion barrier on silicon oxide (SiO₂) to prevent the purity of silicon from being combined with copper (Cu-Si) during an electrodeposition. Since the diffusion barrier basically serves as an electrode, it must have appropriate electrical conductivity. Cu electrodeposition was performed on molybdenum having a thickness of 30 to 50 nm in place of tungsten (W), tungsten nitride (WN_x), tantalum (Ta) to confirm the possibility of a next generation diffusion barrier. Also, we tried to deposit uniform copper thin film using a complexing agent and a suppressor among various additives. iminodiacetic acid (IDA) was used as a complexing agent and polyethylene glycol (PEG) as a suppressor. All experiments basically prepared an aqueous solution based on copper sulfate (CuSO₄) in 300 mL. The pH of the electrolyte was adjusted using potassium hydroxide (KOH). First, the reaction of copper and ligand in accordance with the pH of the electrolyte was examined through a chemical equilibrium diagram, and the affinity was shown based on a stability constant. An experiment was performed through cyclic voltammetry (CV) to determine a potential at which current density was dynamically changed in a reduction region. In addition, previous studies confirmed that diffusion-limited conditions represent copper and IDA at a ratio of 1:10. Then, the potentiostatic deposition was carried out to find the optimal deposition conditions according to pH of electrolyte, cathodic potential, deposition time, and concentration of the additive, which are known as variables of electrodeposition and a diffusion coefficient according to each condition was compared through Cottrell equation. A nano scratch tester was used to measure scratch resistance and interfacial adhesion strength between copper thin film deposited according to variables and molybdenum diffusion barrier. The surface morphology was confirmed using a field emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and an atomic force microscopy (AFM). In addition, the current efficiency was compared with the ratio of the theoretical deposition amount and the measured deposition amount. Through the electrochemical experiment according to the four variables, it was possible to successfully complete the comparison of the optimal formation conditions of the copper thin film and the scratch resistance accordingly.