

DMAB에 의한 P형 실리콘 기판 무전해 니켈-붕소 도금

김영기, 박종환, 이원해

한양대학교 공과대학 금속공학과

Electroless Nickel-Boron Plating on p-type Si Wafer by DMAB

Young-Gi Kim, Jong-Won Park, Won-Hee Lee

Department of Metallurgical Engineering
Hanyang University, Seoul 133-791

Abstract

In the basic study of selective electroless Ni plating of Si wafers, plating rate and physical properties are investigated to obtain optimum conditions of contact hole filling. Si wafers are excellently activated in the concentration of 0.5M HF, 1mM PdCl₂, 2mM EDTA at 70°C, 90 sec. The optimum condition of Ni-B deposition on p-type Si wafers is 0.1M NiSO₄, 0.11M Citrate, 70°C, pH6.8, 8mM DMAB. The main factor in the sheet resistences variation of films is DMAB concentration and it is lowest as 0.1Ω/cm² at 8mM DMAB concentration and 400°C. The deposited film is amorphous and on heat treating matrix was transformed into a stable phase (Ni+Ni₃B) at 300-400°C. But pH or DMAB concentration in the plating solution doesn't play role of heat-affected phase change.

1. 서 론

현재 무전해도금은 전자산업에 있어서 전기 도체의 기능, 자기적 기능 및 기타 기능 소재의 제조기술로서 그 활용 범위가 넓어지고 있다.¹⁾²⁾ 그 응용 범위가 따라서 금속 소자, 반도체 소자, 비금속 소자 등에 무전해에 의한 금속 도금이 가능하다.

최근 실리콘 소자의 집적도가 증가함에 따라서 metallization dimension의 감소는 필수적이며 Al 도체의 사용은 electromigration, junction spiking 등의 많은 문제점을 안고 있다. 특히 contact hole 및 multilayer 구조에서 via hole의 크기가 작아짐에 따라 물리적 증착 방법에 의해서 생기는 step coverage에 대한 문제는 소자의 신뢰도를 크게 저하시키는 요인이 된다. 이에 따른 metallization 재료 및 증착 방법이 많이 연구되고 있다.³⁾⁴⁾ 특히 미세한 hole에 있어서 재료의 선택적 성장은 소자의 집적화를 높일 수 있는 metallization 기술의 방향을 제시하고 있다.

선택적 CVD 및 blanket 텅스텐 등이 위와 같은

문제점을 해결 하기 위해 연구되고 있으나⁵⁾⁶⁾, 증착사의 여러가지 어려움과 etch back이 수반된다. 이러한 문제들에 대해서 metallization 기술이 간단하고 우수한 성질의 도체를 얻기 위해서 선택적 무전해 방법을 연구하기에 이르렀다.

도금전 소자의 전처리는 필수적이다. 반도체 소자의 대하여 SnCl₂ 용액과 PdCl₂ 용액에 대한 전처리는 소자 위에 Sn의 콜로이드상에 Pd이 석출되어 무전해 도금시에 우수한 촉매면을 제공해 준다. 이러한 전처리는 대부분의 표면에서 도금을 가능하게 하며 silicon, silicon oxide, silicon nitride 등의 표면에 대해서는 선택적이지 못하다. 그러나, 실리콘 표면의 단일 PdCl₂ 용액에 의한 활성화 처리는 용액 내의 Pd이온과 Si과의 전기화학적 치환반응에 의하여 고체 실리콘 표면에만 금속 Pd이 석출된다. 따라서 본 연구에서는 PdCl₂에 의한 고체 실리콘 위에 활성화 처리를 기초로 하여 DMAB에 의한 Ni의 선택적 무전해도금에 대한 기초적 연구를 행하였다.

2. 실험방법

2.1. 소지의 전처리

무전해 니켈도금은 전기 도금과는 달리 용액과 접촉하고 있는 모든 측면면에서 도금이 진행된다. 따라서 무전해 니켈도금시 소지의 전처리는 깨끗한 음극만이 요구되는 전기도금과는 달리 소지의 청정후 균일한 측면면을 형성시켜 줌으로써 도금층의 고착을 용이하게 하고 도금피막의 기공발생을 억제하면서 평활하고 균일한 두께의 도금층을 얻을 수 있도록 하는 데 그 목적이 있다. 일반적으로 Si wafer의 전처리는 RCA Process를 거치는데 그 상세한 처리과정은 다음과 같다.

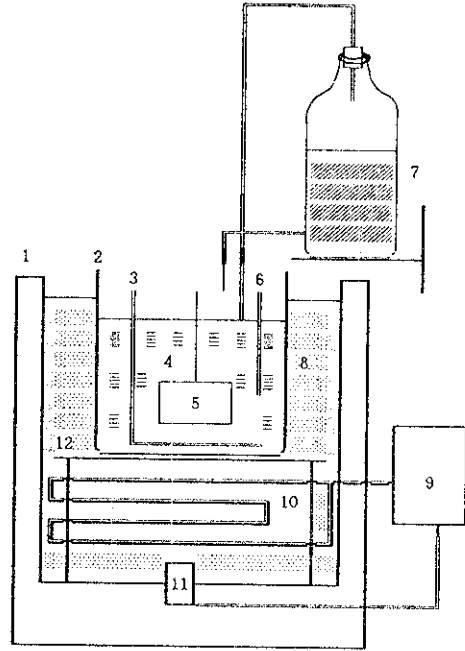
- ① 탈 지: 10% 아세톤에서 충분한 시간동안 초음파 세척
- ② 알칼리세척: 1암모니아수, 1과산화수소수, 6이온교환수에 70℃에서 10분간
- ③ 산 세 척: 1염산, 1과산화수소수, 5이온교환수에 70℃에서 10분간
- ④ 산 세 척: 5% Hf 용액에 1분간 침지
- ⑤ 활성화 처리: 0.1mol PdCl₂, 0.2mol EDTA, 0.5 mol HF, 1에 70℃에서 90초

* 이상의 전처리 과정에서 각 단계마다 이온교환수로 2회씩 세척

이렇게 석출된 금속Pd은 무전해 도금에 대해서 매우 우수한 측면면으로 작용한다. 활성화처리는 보다 균일하고 치밀한 피막을 입혀주어야 하는데 이는 도금시까지 소지재료의 극부적인 산화를 방지하고 균일한 도금층 형성을 위해 매우 중요한 과정이다. 활성화액의 성분은 D'Asaro등⁸⁾¹⁰⁾에 의해 사용된 PdCl₂/HCl/HF Acetic acid를 기초로 하고, 독한 냄새를 일으키는 아세트산 대신 pH완충제 및 착화제로서 EDTA를 사용하여 1mM PdCl₂, 2mM EDTA, 0.5M HF의 조성하에서 pH2.0이 되도록 HCl을 첨가한 다음 70℃에서 90초간 Si wafer를 담가서 활성화 처리를 행하였다.

2.2 도금욕의 조성

본 실험에 사용된 도금욕을 그림 1에 나타내었다. 모든 시약은 reagent grade를 사용하였다. 니켈원으로는 산성욕에서 일반적으로 많이 사용되는 황산니켈을 0.10M 사용하였으며 환원제로서는 4-8mM DMAB(Dimethyl amine Boraine)을 사용하였으며 착화제로는 가지수가 3인 구연산을 사용하였는데 착화제의 가지수가 증가할수록 내식성이 우수하며¹²⁾ 반면, 착화제의 가지수가 작을수록 도금속도가 증가하기 때문에 적당한 도금속도와 내식성을 위하여 구연산을 택하였다.



1: Water bath 2: Plating bath
3: Gas, Bubbling equipment 4: Plating solution
5: Specimen 6: Thermometer
7: Water supply equipment 8: Water
9: Temperature controller 10: Heating coil
11: Thermo-couple 12: Bath table

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

기타 첨가제로는 안정제와 습윤제와 촉진제를 사용하였다. 허강현¹³⁾ 등은 무전해니켈도금에 사용되는 납, 카드뮴, 티오우레아등의 안정제의 첨가량에 따른 도금층의 내식성 및 광택도를 조사하였는데 티오우레아는 1.0ppm이상이 되면 도금층이 변색되고 광택이 떨어진다고 보고 하였고 납은 첨가량에 관계없이 내식성과 광택효과도 우수하다고 하였다. 이는 납을 안정제로 사용하는 경우 안정성, 내식성, 광택효과가 우수한 반면 같은 pH에서 티오우레아에 비해 도금층의 B,P함량이 많다고 알려져 있으므로 낮은 B함량이 요구되는 본 실험에서는 0.5ppm 티오우레아를 사용하였다. 촉진제로는 속산산을 4ppm 사용하였으며, 습윤제로는 tri sodium raulylsulfate를 거품이 안 날 정도로 적당량 첨가하였다.

본 실험에서는 가능한한 B 함량을 낮추고 Ni의 OH착염 형성을 피하고 구연산의 영향만을 보기 위하여 초기 pH를 6.8로 고정하였으며 pH조절은 0.05M, 3M NaOH 용액으로 조정하였다. 구연산

은 buffer로서의 역할까지 수행할 수 있도록 충분히 넣었다.

2.3. 도금 조건

무전해 니켈도금 실험은 1.2.에서 설명한 방법으로 소지의 전처리를 끝낸 후 온도 조절장치가 부착된 항온조 내의 250ml 유리비커에서 행하였다. 용액의 온도 및 pH는 도금 속도 뿐만 아니라 도금층의 조성에 매우 큰 영향을 미치는 것을 알려져 있다.¹⁵⁻¹⁸⁾ 일반적으로 차아인산염에 의한 무전해 니켈도금시는 85-90℃에서 DMAB에 의한 무전해 니켈도금시는 70℃ 정도에서 가장 균질한 도금층이 얻어진다고¹⁹⁾ 알려져 있으므로 본 실험의 온도는 70±1℃로 고정하였고 처리용량 (용액의 부피cm³/피도금체의 면적cm²)은 40정도로 하였는데 이는 본 실험에서 따로 보충용액을 공급하지 않았기 때문에 도금층의 농도변화와 도금용액에 조성변화를 최대한으로 줄이기 위해서였다. 초기 pH는 6.8에서 하였으며 도금시간은 2시간 행하였다

2.4. 열처리

무전해 도금된 소자의 열처리는 필수적이다. 열처리는 본 연구실에서 자체 제작한 열처리로에서 모두 수행하였으며 노의 개략도는 그림 2와 같다. 노의 chamber는 quartz tube로 제작되었고 열은 열저항 히터로 공급하며, 시편 집게인 quartz boat바로 윗부분에 열전대를 장치하여 이를 controller에 연결시켜 controller로 히터의 전력을 제어하여 controller에 미리 입력된 온도 및 공정에 따르도록 하였다. 그리고 Argon gas bubbling에 의해 대기의 역류를 방지하므로 문제되는 산화물의 생성을 억제하였다. 열처리 승온속도는 24℃/min,

annealing 온도는 250℃, 300℃, 400℃, 냉각속도는 10℃/min의, 조건하에서 1시간 동안 유지하여 행하였다.

2.5. 도금층의 붕소 함량의 측정

도금층의 붕소의 함량은 도금층을 약 40%(4.8mol/L) 질산에 녹여서 ICP(Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy)를 이용하여 분석하였다.¹⁴⁾

2.6. X-선 회절실험

열처리에 따른 도금된 시편의 상변태 과정을 조사하기 위해 X-선(Rigaku Geigerflex, RAD-C model)를 사용하였다. 또한 구리타겟으로 Cu-K α monochrom radiation을 이용하여 가속전압 25kV, 전류 20mA, 주사각도는 2 θ 가 30°에서 60°범위에서 속도 10°/min으로 회절실험 하였다.

2.7. 전자 현미경을 이용한 미세조직 및 성분조사

SEM을 이용하여 활성화처리 시편과 도금시편의 미세조직을 관찰하고 SEM(JSM-360CF model)에 부착된 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)를 이용하여 Pd 성분을 정성적으로 확인하였다.

2.8. 면저항 측정

면저항은 Bio-Rad사의 HL 5200시스템을 사용하여 측정하였다. 시편 집게에 시편을 고정시키고 4개의 probe를 연결시킨 다음 두 probe 사이에 임의의 전류 또는 자동 설정되는 전류를 흘리고 반대편의 probe 사이의 전위차를 측정하여 이로부터 박막의 비저항을 계산한다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 활성화 처리

실리콘 기판위에 직접 무전해 도금은 가능하나⁷⁾ 도금막의 밀착성과 초기 도금성을 향상시키기 위하여 전처리 과정은 필수적 요건이다. 반도체 및 비금속 소자에 대하여 SnCl₂/HCl 용액과 PdCl₂/HCl 용액에 의한 전처리는 소지위에 Sn의 콜로이드 상에 금속 Pd이 석출되어 무전해 도금시에 우수한 촉매면으로 작용한다. 그러나 이러한 전처리는 대부분의 피도금 물질의 표면에서 도금을 가능하게 해주며 실리콘등의 반도체 및 금속표면이 실리콘 산화물(silicon oxide), 실리콘 질화물(silicon nitride) 등의 절연체(유전체)표면에 대해서 선택적 도금이 불가능하다. 그것은 전처리에 의한 Sn의 Pd이 비

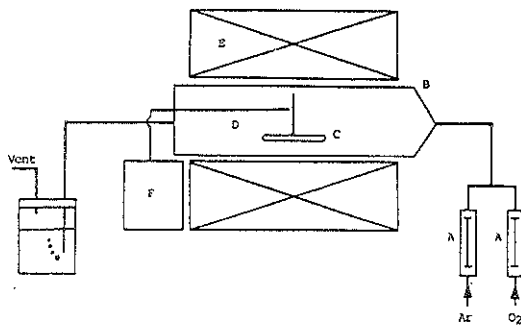
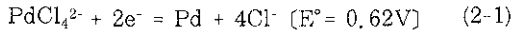


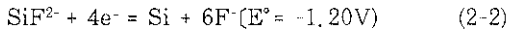
Fig. 2. Schematic diagram of heat treatment equipment.

- A) Mass flow meter B) Quartz tube
C) Quartz boat D) Thermocouple
E) Resistance heater F) Controller

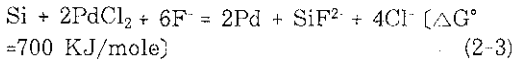
금속 표면에서도 형성되어 촉매면을 제공해주기 때문이다.⁸⁻¹¹⁾실리콘, 게르마늄 및 몇가지 화합물 반도체에 대한 Pd-활성화 반응은 D'Asaro⁸⁾에 의해서 이미 보고된 바 있으며 실리콘에 대해서 Pd-활성화 반응은 다음과 같다.



위의 반응에 소요되는 전자의 공급은 용액내에 F⁻이온 존재하에 Si의 산화반응에 의존한다.



따라서 전체반응은 다음의 전기화학적 치환반응이 된다.



이러한 Pd 입자는 무전해 도금에 대하여 매우 우수한 촉매면으로 작용한다. 즉, Pd 입자의 핵생성은 실리콘 표면이 국부적으로 아노드(anode) 및 캐소드(cathode)로 작용하여 캐소드 자리에서 일어난다.

3.2. 활성화 처리의 최적조건

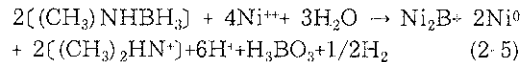
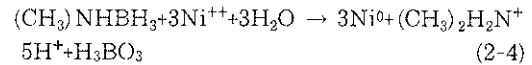
일반적으로 활성화 처리는 온도가 높을수록 잘 된다 너무 온도가 높을 경우 연료비의 과다, 용액의 불안정, 높은 증기압등으로 불균일한 활성화의 문제를 초래하므로 70-80℃가 적합하다. pH 2.0, 온도는 70℃에서 활성화 처리 시간이 증가함에 따라 pH 입자수는 증가하지만, 1분 이상이면 충분하고 90초 이상에서는 큰 변화가 없으므로 활성화 처리의 시간은 90초로 하는 것이 최적 조건임을 알았다.

HF 농도는 낮을수록 pH 입자수는 감소하였으며, 본 실험에서 유해한 HF의 농도를 최대 0.1M 정도까지 낮추어도 활성화 처리에서 문제가 없는 것으로 나타났다. 그러나 실험의 안정성을 위하여 0.5M HF 정도에서 실험을 행하였다.

EDTA를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우를 비교해 볼 때, EDTA를 첨가한 경우가 낮은 농도의 Pd이 존재할 때 훨씬 활성화 처리된 Pd의 밀도가 높다. 또한 EDTA를 첨가한 경우는 pH가 2.0등으로 일정하게 유지하면 Free Ni²⁺ 이온의 농도가 일정하게 유지되므로 추가의 Pd을 계속 공급해 줄 필요 없이 계속하여 활성화 처리를 할 수 있는 장점이 있다.

3.3. 온도의 영향

본 실험에서는 Ni원의 환원제로서 DMAB를 사용하였으며, 무전해 니켈도금시 DMAB를 이용한 반응은 다음과 같다.¹⁹⁾²⁰⁾



따라서, 위 반응에 의해서 도금층에 붕소가 혼입된다.

사진 1은 도금 시편의 초기 모습을 나타낸 SEM 사진이다. 사진에서 알 수 있듯이 도금은 활성화 처리된 Pd위에서 우선적으로 성장하여 levelling effect에 의해 차츰 전시편을 덮어가고 도금이 시작된지 10분이 될 때 Ni이 전시편을 덮는 것을 알 수 있다. 또한(f)는 도금 시편의 단면을 SEM으로 관찰한 것으로 2시간 도금시 도금막의 두께가 약 1 μm임을 알 수 있다. 이는 중량법으로 측정하여 도금막의 비중 8.3으로 계산한 것과 잘 일치한다.

그림 3은 도금시간에 따른 도금속도를 측정 한 결과이다. 그림에서 도금속도는 시간이 증가함에 따라 r=1.38t - 0.20(r:plating rate, t:hour)의 식에 따라 직선적으로 증가함에 알 수 있고 그림을(extrapolation)한 결과 도금막이 전시편을 덮는 시간은 약 8분 40초가 된다. 이는 위 사진 1의 결과와 거의 일치한다. 따라서 도금막은 초기 9분내에 급격히 Si wafer소지의 표면을 덮고 그 이후에는 도금속도가 전표면에서 균일한 속도로 유지됨을 알 수 있다.

그림 4는 도금 속도와 1/T와의 관계이며, pH 6.8, 8mM DMAB 인 도금액에서 용액의 온도가 도금속도에 미치는 영향을 나타내고 있다. 온도가 증가함에 따라 도금속도가 점차 증가하고 있으며 50℃이하에서는 도금이 거의 진행되지않고 90℃이상에서는 용액의 불안정성이 크므로 도금하기에는 적합하지 않았다. r=5.72x10³exp(-6.40/RT)의 Arrhenius식으로 나타내므로 50~90℃에서 이 반응에 대한 활성화 에너지는 6.40KJ/mole이었다.

DMAB를 환원제로 사용한 도금의 경우 70℃전후에서 가장 균질한 도금층이 얻어지는 것으로 보고되고 있다. 온도가 10℃ 상승시에 도금속도가 2배정도 올라간다고 보고되고 있으며 이는 본 실험의 결과와 대체로 일치되고 있다.

3.4. pH, Ni농도, 착화제 농도의 영향

그림 5는 온도를 70℃, (V/A)을 50으로 하였을때

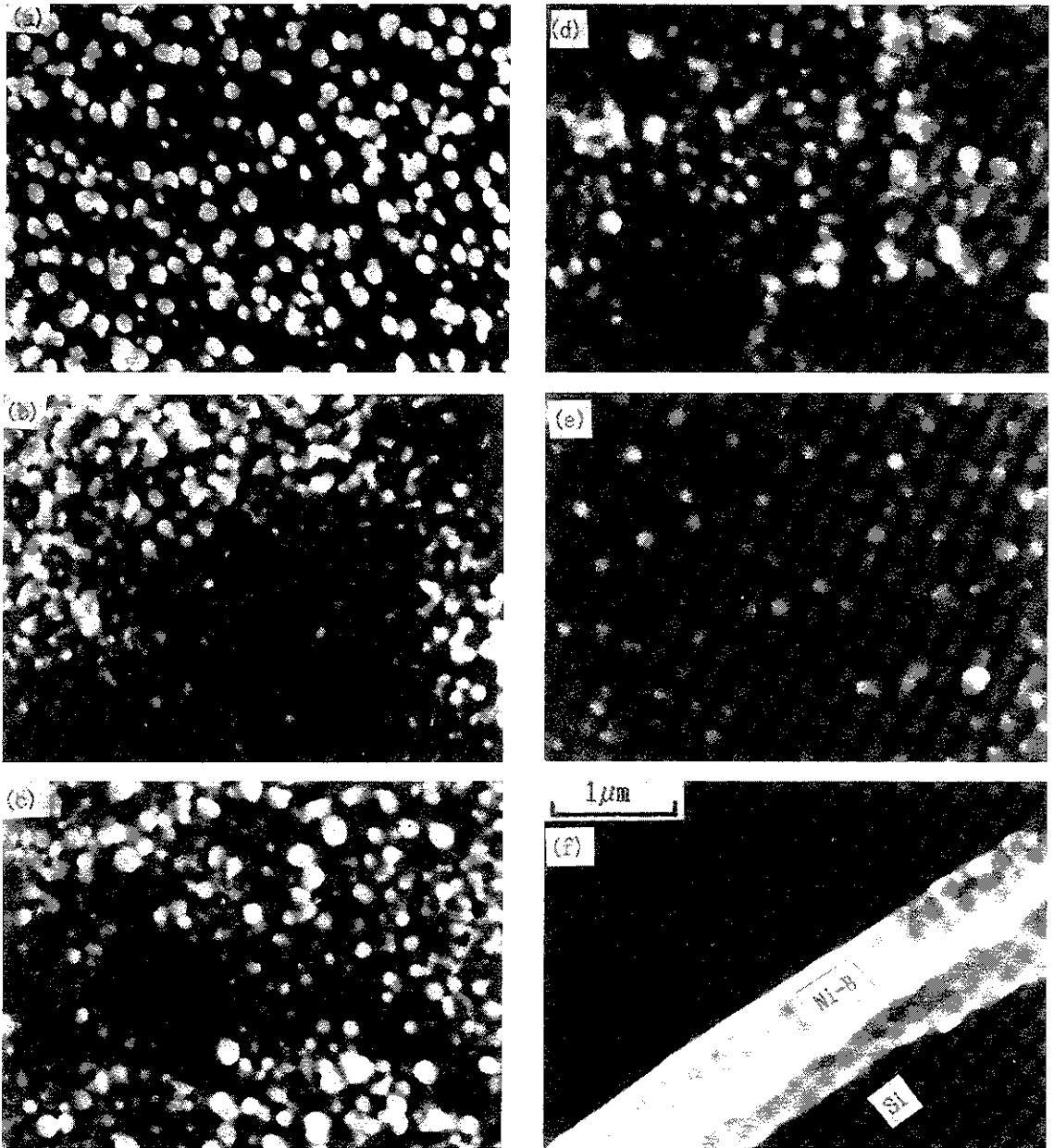


Photo. 1 Effect of plating time on SEM micrograph. (X 10000)

(a) as activated (b) 1min (c) 3min (d) 5min (e) 10min (f) cross section

pH에 따른 도금속도의 변화이다. 위식(2.4)(2.5)에서 알 수 있는 바와 같이 니켈의 침전과 더불어 수소이온이 생성되므로 니켈이온의 감소와 수소이온의 증가가 동시에 수반되고 두인자 모두 도금속도에 영향을 미친다고 생각된다. 그림에서 pH가 증가할수록 도금속도는 $R=1.1pH^{-5.4}$ 로 증가하고 있으며

이는 용액중의 낮은 수소이온 농도로 인해 환원제의 산화가 촉진 되었기 때문이고 초기 pH가 5.0이하인 경우는 도금이 잘 되지 않았으며 pH 8.0이상인 경우는 도금용액의 분해와 구연산 이외의 수산화물 침전이 형성될 염려가 있으므로 실험에서 제외하였다. 용액의 pH가 증가할수록 도금 속도는 증가하지만

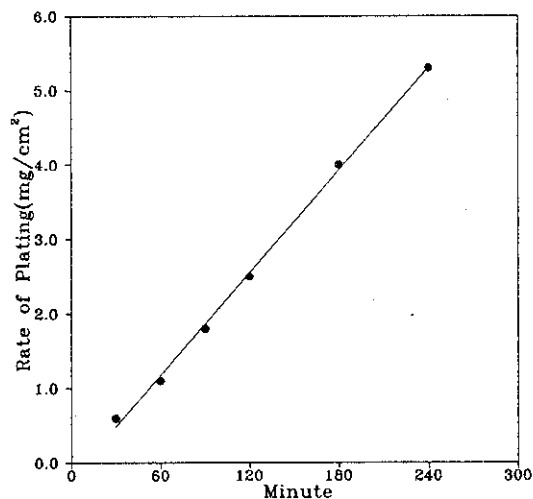


Fig. 3. Effect of time on plating rate.

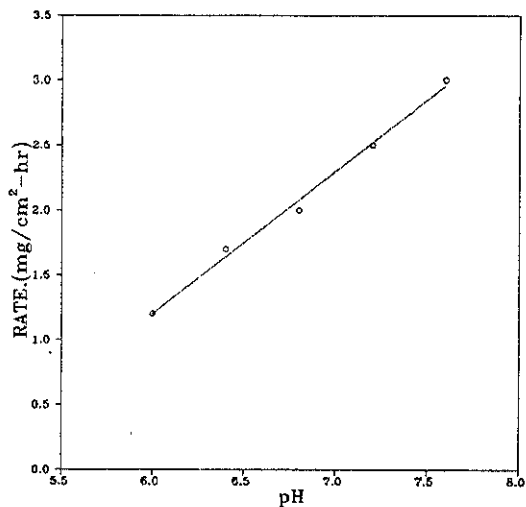


Fig. 5. Effect of pH on plating rate.

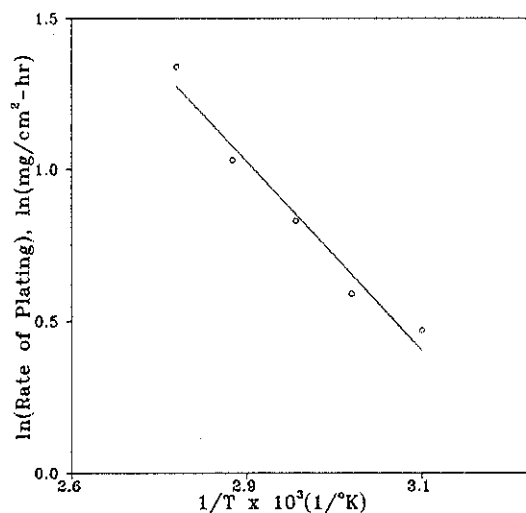


Fig. 4. Effect of temperature on plating rate.

도금막 중의 붕소 함량은 감소하므로 DMAB를 포함한 용액에서는 대개 pH 5.0-9.0사이에서 행한다.

구연산의 pH에 따른 이온종의 농도 변화를 그림 6에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 구연산은 pH 6. ($pK_3=6.4$)에서 pH 완충영역을 가지고 있으므로 본 실험에서는 별도의 완충제 없이도 착화제인 구연산으로 도금액의 pH 변화를 억제할 수 있었다.

그림 7은 도금동안 시간에 따른 도금액의 pH 변

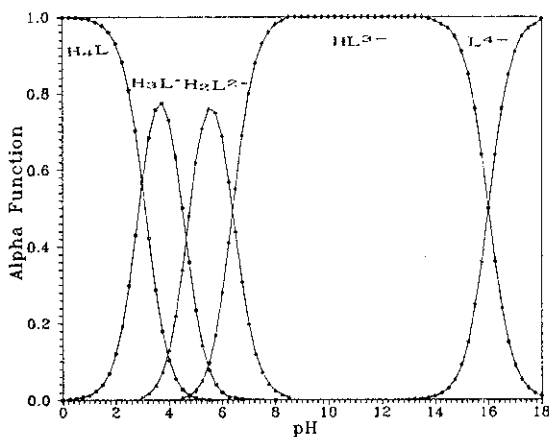


Fig. 6. Composition of Citric acid solutions as a function of pH.

화를 측정된 것으로 완충영역인 pH 6.4이상인 도금액은 pH이거나 그보다 약간 낮은 pH 6.0인 용액보다 도금동안 pH변화가 큰 것을 알 수 있고 특히 초기 pH가 6.4인 도금액은 pH변화가 거의 없으므로 구연산이 충분한 완충역할을 함을 알 수 있다. pH는 도금속도 뿐만 아니라 도금층의 B의 농도에도 영향을 미치게 되므로 pH를 일정하게 유지해 줌은 매우 중요하다. pH가 도금속도나 B함량에 영향을 미치게 되므로 pH를 일정하게 유지해 줌은 매우 중요하다. pH가 도금속도나 B 함량에 영향을 준다는 것은 여러 연구에 의해 보고되었다.²¹⁾ 구연산과 니

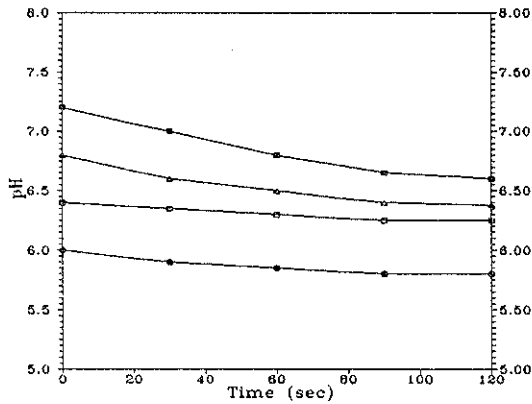


Fig. 7. Variation of pH during plating

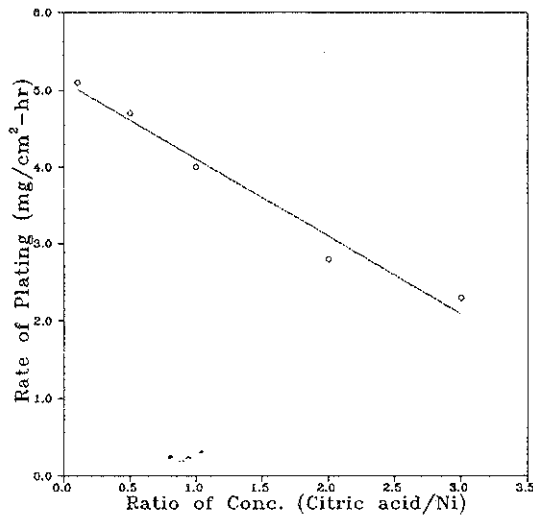


Fig. 8. Effect of Citric acid/NiSO₄ on plating rate

켈 농도의 영향을 동시에 알아보기 위해 구연산 대 니켈농도의 비율을 변화시켜 도금 속도를 측정할 결과를 도시한 것이 그림 8이다.

그림에서 알수 있듯이 착화제 대 니켈원의 비율이 증가함에 따라 도금속도가 $r = -1.0p + 5.1$, ($p: r$ 의 ratio)로 감소하므로 총니켈농도가 높을수록, 도금액의 안정성을 높이는 착화제가 적을수록 도금이 잘 된다. 그러나 비율이 일정치 (1:1.4) 이상을 넘어선 경우 도금액의 자발적인 분해로 도금속도를 구할 수가 없었다.

따라서 니켈농도의 증가에 의해 도금속도의 증가를 기대하는 것보다 촉진제인 숙신산의 첨가를 통해 도금속도의 증가를 가져오고 안정제인 티오우레아의

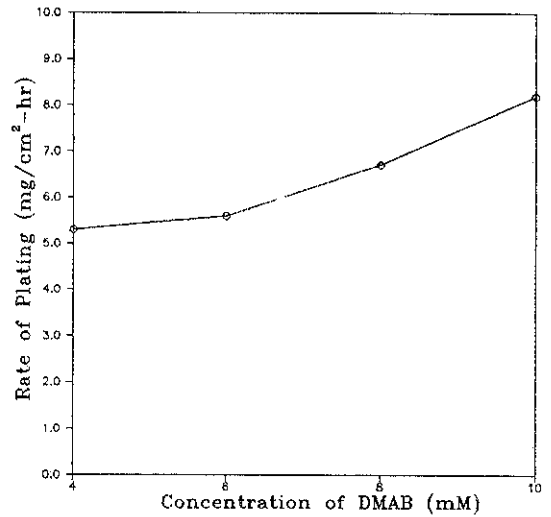


Fig. 9. Effect of DMAB concentration on plating rate.

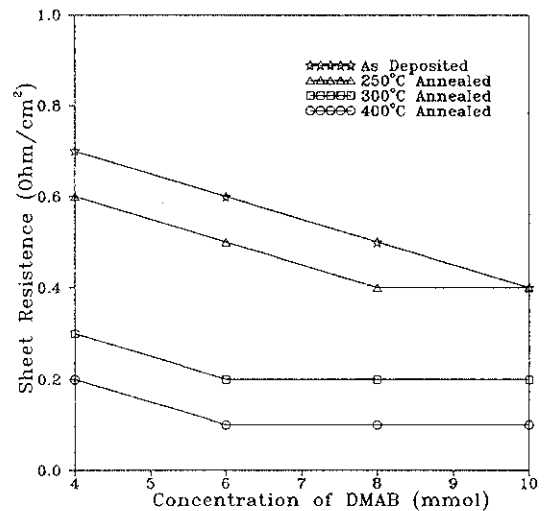


Fig. 10. Effect of DMAB concentration on sheet resistance.

첨가를 통해 도금액의 자발적인 분해를 방지하는 것이 유리한 한편 니켈농도가 너무 적으면 도금이 안 되므로 본 실험에서는 이들 비율을 1.1로 하고 실험을 진행시켰다.

3. 5. DMAB농도의 영향

그림 9는 DMAB의 농도에 따른 도금속도의 변화이다. 환원제인 DMAB의 양을 변화시킨 결과 도금속도가 약간씩 증가하며 어느 농도 이상이 되면 거의 일정한 값을 가지나 B함량은 증가되는 것으로 보고되고 있다. 따라서 본 실험에서는 가능한 한

DMAB의 함량을 낮추어서 시료중에 B함량을 낮춤으로써 도금막의 전기적 특성을 향상시키기 위해 DMAB의 양을 4-10mM로 낮추어 실험을 행하였다. 그 결과 도금속도는 DMAB의 함량에 따라 약간 증가 하였다.

3.6. 표면저항 측정결과

그림 10은 DMAB의 농도와 열처리 온도에 따른 표면저항의 측정 결과이다. 도금된 상태에서는 DMAB의 함량에 따라 표면저항이 약간 떨어지는 결과를 보였으나 열처리 온도가 올라감에 따라 표면저항은 점차 떨어지고 DMAB의 농도변화에도 별 영향이 없이 일정하게 나타났다. 본 실험 조건에서 도금막에 포함된 붕소의 양이 큰 변화가 없으며 수% 이하이므로 그림 10에서 알 수 있듯이 도금막의 성질은 Ni 금속과 비슷할 것으로 예측된다.

열처리 온도가 올라감에 따라 도금막의 표면저항

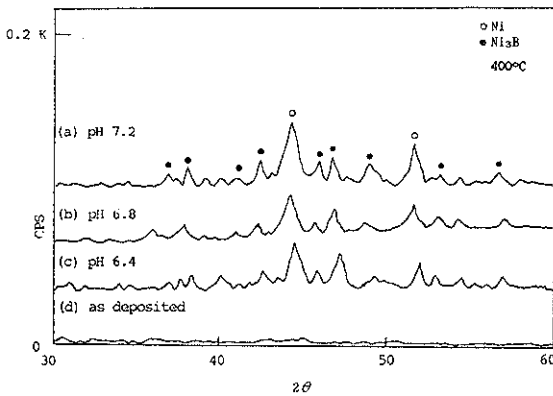


Fig.11. Effect of pH on phase transformation of deposited film.

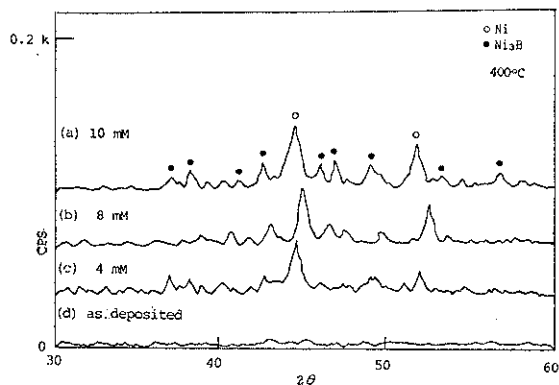


Fig.12. Effect of DMAB concentration on phase transformation of deposited film.

이 낮아지는 이유는, 도금된 시편에서는 void등 미세결함이 많이 존재하였으나 열처리가 진행됨에 따라 이들 결함이 원자의 확산에 의해 점차 사라지고, 또한 비정질 도금막이 점차 결정화하기 때문이라 생각되었다.

도금액의 pH나 온도변화에 따라 시편과 400°C 열처리한 시편의 표면저항을 측정한 결과 표면저항은 이들 변수에는 별다른 영향이 없는 것으로 나타났다. 이는 도금액의 pH나 온도의 변화에도 불구하고 본 실험 조건에서 도금막에 포함된 붕소의 양이 거의 변화가 없음을 나타낸다.

3.7. X-선 회절실험 결과

그림 11,12는 DAMB 8mM, 70°C에서 도금액의 pH변화에 따른 400°C, 1hr 열처리 시편과 pH6.8, 70°C에서 DMAB의 농도에 따른 400°C, 1hr 열처리 시편의 X-선회절실험 결과이다. 두 그림 모두 400°C에서는 Ni₃B상이 결정화되어 Ni와 Ni₃B상만이 관찰되었다. 따라서 pH6.4에서 7.2사이에서 pH 변화에 거의 무관한 것으로 보이며, DMAB의 농도에도 본 실험 조건하에서는 별 영향이 없는 것으로 보인다. 이는 본 실험 조건에서 pH가 변해도 도금막 중에 포함된 붕소의 양이 크게 변하지 않음을 뜻한다. ICP분석에서 DMAB가 각각 4mM, 8mM, 10mM로 변화에 따라 도금막에 포함된 붕소의 양은 각각 1.32Wt%, 2.32Wt%, 3.50Wt%로 별 차이가 없었다.

그림 13은 도금중에 DMAB의 영향을 알아보기 위하여 첨가된 DMAB양과 열처리 온도에 따른 상변화를 관찰한 것이다. 도금된 상태에서는 도금막이 비정질 조직으로서 전혀 회절피크가 관찰되지 않았

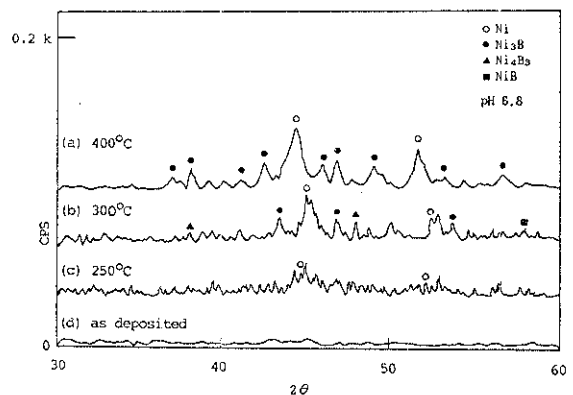


Fig.13. Effect of annealing temperature on phase transformation of deposited film.

고, 250℃에서 1hr 열처리한 시편은 준안정상인 Ni_4B_3 , NiB 가 나타나기 시작하였으며, 300℃에서 1hr 열처리한 시편은 Ni_4B_3 가 점차 사라지면서 Ni_3B 가 나타나기 시작하여 400℃에서 1hr 열처리한 시편에서는 전부 Ni 와 Ni_3B 만이 관찰되었다.

4. 결 론

본 연구는 기억소자 contact hole의 선택적 충전에 대한 기초적 연구로서 행하여 졌다. 실리콘 소지 표면의 Pd활성화 처리는 최적 조건으로 생각되는 70℃, M HF, 1mM $PdCl_2$, 2mM EDTA용액에서 90초 동안 행한 다음 여러 조건하에서 도금 속도와 물리적 특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 실리콘 소지 표면의 Ni도금에 미치는 중요한 인자는 Ni농도, 착화제 농도, 온도, pH, DMAB 농도 등이며 최적 조건은 0.1M $NiSO_4$, 0.011M Citrate, 70℃, pH 6.8, 8mM DMAB이었다.
- 2) 1 μ m의 도금막을 얻는데 본 실험조건에서 DMAB의 농도가 8mM일 때 2시간이 소요 되었다.
- 3) 도금막의 표면저항에 미치는 중요한 인자는 열처리 온도와 DMAB의 농도이며 400℃, 1hr, 8mM DAMB일 때 가장 낮은 0.1 Ω/cm^2 를 나타내었다.
- 4) 도금막은 비정질이었으며 열처리 온도가 400℃부근에서 모든 중간상이 Ni_3B 상으로 결정화되었고, pH나 DMAB농도에는 별 영향을 받지 않았다.

5. 참 고 문 헌

1. K. Numazawa: 表面技術, 42, #3 (1991) 297
2. H. Sawai : J.electrochem.soc., 137 (1990) 3653
3. M. Lami and Y.Pauleau : ibid, 135 (1988) 980
4. T.B.Gorczyca and L. R. Douglas: ibid, 136 (1989) 2365
5. R.J.Saia and B. GoroWitz: ibid, 135 (1988) 936
6. Y. K. Fang and C. Y. Sun: ibid, 138 (1991) 1720
6. Y. K. Fang and C.Y.Sun: ibid, 138 (1991) 1720
7. M.V > Sullivan and J.H .Eigler: ibid, 104 (1957) 226
8. L.A. D'Asaro and S Nakahara: ibid, 127 (1980) 1935
9. J. Horkans and L. T Romankiw : ibid, 134 (1983) 300
10. C. H. Ting and M.Paunovic: ibid, 136 (1989) 462
11. R. L. Jackson: ibid, 137 (1990) 95
12. G.O.Malloy and V.L.Lloyd : Plat. and Surf. Fin., #9 (1985) 52
13. 허강원, 정제환: J.Mater. Sci., 출판예정
14. 정제환: 석사학위논문, 서울대학교 (1989) 13
15. Metal Handbook : "Electroless Nickel plating", 5 (1982) 219
16. G. Gutzzeit and K. Krieg : U. S. Pat. 2, 658,841 (1953)
17. 박수훈: 박사학위논문, 서울대학교, (1986)
18. 이대우: 석사학위논문, 서울대학교, (1985)
19. G. O. Malloy: Plating, 58 (1971) 319
20. H. Suda and T. Watanabe : 日本金屬學45 (1981) 5
21. L. D. Brown: Trans.Metal Finish, 62 (1971) 491