

무전해 Ni도금에 의한 선택적 CONTACT HOLE 충전

우찬희, 권용환, 김영기, 박종완, 이원해

한양대학교 공과대학 금속공학과

Selective Contact Hole Filling by Electroless Ni Plating

Chan-Hee Woo, Yong-Hwan Kwon, Young-Gi Kim,
Jong-Wan Park, Won-Hae Lee

Department of Metallurgical Engineering Hanyang University, Seoul 133-791

ABSTRACT

The effect of activation and electroless nickel plating conditions on contact properties was investigated for selective electroless nickel plating of Si wafers in order to obtain an optimum condition of contact hole filling. According to RCA process, p-type silicon (100) surface was cleaned out and activated. The effects of temperature, DMAB concentration, time, and stirring were investigated for activation of ptype Si(100) surface. The optimal activation condition was 0.2M HF, 1mM PdCl₂, 2mM EDTA, 70°C, and 90sec under ultrasonic vibration. In electroless nickel plating, the effect of temperature, DMAB concentration, pH, and plating time were studied. The optimal plating condition found was 0.10M NiSO₄·H₂O, 0.11M Citrate, pH 6.8, 60°C, 30minutes. The contact resistance of films was comparatively low. It took 30minutes to obtain 1μm thick film with 8mM DMAB concentration. The film surface roughness was improved with decreasing temperature and decreasing pH of the plating solution. The best quality of the film was obtained at the condition of temperature 60°C and pH 6.0. The micro-vickers hardness of film was about 800Hv. Plating rate of nickel on the hole pattern was slower than that of nickel on the line pattern.

1. 서 론

현재 무전해도금은 전자산업에 있어서 전기 도체의 기능, 자기적 기능 및 기타 기능 소재의 제조기술로서 그 활용 범위가 넓어지고 있다¹⁾²⁾. Contact hole 및 다층박막 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 있다³⁾⁴⁾. 특히 미세한 hole에 있어서 재료의 선택적 성장은 소자의

집적화를 높일 수 있는 Metallization 기술의 방향을 제시하고 있다. 선택적 텅스텐 CVD 및 Blanket 텅스텐 등이 위와 같은 문제점을 해결하기 위해 연구되고 있으나⁵⁾⁶⁾, 증착시의 여러 가지 어려움과 etch-back이 수반된다. 이러한 문제들에 대해서 Metallization 기술이 간단하고 성질이 우수한 도체를 얻기 위해서 선택적 무전해 방법을 연구하기에 이르렀다.

선택적 무전해 도금에 있어서 도금전 소지의 전처리는 필수적이다. 반도체 소지에 대하여 SnCl₂-용액과 PdCl₂-용액에 대한 전처리는 소지 위에 Sn의 클로이드상에 Pd이 석출되어

무전해 도금시에 우수한 촉매면을 제공해 준다. 이러한 전처리에는 대부분의 표면에서 도금을 가능하게 하며 Silicon, Silicon oxide, Silicon nitride 등의 표면에 대해서는 선택적이지 못하다. 그러나, 실리콘 표면의 단일 PdCl_2 -용액에 의한 활성화 처리는 용액 내의 Pd 이온과 Si와의 전기화학적 치환반응에 의하여 고체 실리콘 표면에만 금속 Pd 이 석출된다. 즉, 활성화 처리를 PdCl_2 용액으로만 함으로써 선택성이 생기는 것을 이용하여 선택적으로 contact hole을 충전하게 되는 것이다.

따라서 본 연구에서는 PdCl_2 에 의한 고체 실리콘 위에 활성화 처리를 기초로 하여 pattern 상에서 Dimethylamine borane (DMAB)에 의한 선택적 무전해니켈도금에 대한 연구를 행하였다.

2. 실험방법

2.1 전처리 과정

무전해 니켈도금은 전기도금과는 달리 용액과 접촉하고 있는 모든 촉매면에서 도금이 진행된다. 따라서 무전해 니켈 도금시 소지위의 전처리에는, 깨끗한 음극만이 요구되는 전기도금과는 달리 소지를 청정시킨 후 균일하게 촉매면을 형성시켜 줌으로써 도금층의 고착을 용이하게 하고 도금피막의 기공발생을 억제하면서 평활하고 균일한 두께의 도금층을 얻을수 있도록 하는데 그 목적이 있다. 따라서 본 실험에서는 무전해 도금의 소지로써 P형 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며, 도금 및 활성화 처리 전에 소지의 세척 및 실리콘의 자연산화막 (native oxide)을 제거하기 위하여 다음과 같은 전처리 과정을 수행했다.

- ① 탈 지 : 1 : 9(vol%)의 아세톤과 이온교환수 용액으로 10분간 초음파 세척
- ② 알카리세척 : 1 : 1 : 6(vol%)의 암모니아수, 과산화수소, 이온교환수 혼합 용액을 70°C로 유지한후 10분간 침지
- ③ 산 세 척 : 1 : 1 : 5(vol%)의 황산, 과산화수소, 이온교환수 혼합용액

을 70°C로 유지한 후 10분간 침지

- ④ 자연산화막 제거 : 5% HF 용액에 60초간 침지

※ 이상의 전처리 과정에서 각 단계마다 이온교환수로 3회씩 세척

자연산화막 제거시에도 불산의 농도를 1%에서⁸⁾ 5%로 높였는데 이는 평판에서와는 달리 pattern된 부분의 바닥에 자연산화막이 남아있으면 연속된 활성화 과정과 니켈도금에 있어서 pattern, 특히 hole pattern에 있어서 100% 도금이 불가능하기 때문이다.

활성화 처리는 실리콘표면에 보다 균일하고 치밀한 Pd입자를 형성시켜 주어야 하는데 이는 도금막의 밀착성과 균일한 도금층을 형성시키기 위해 매우 중요한 과정이다. 따라서 본 실험에서는 Pd활성화 시간, 온도, 초음파등이 활성화의 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

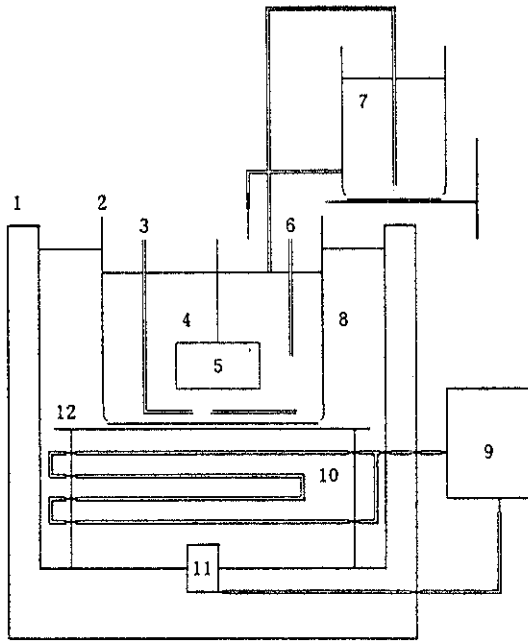
2.2. 무전해 니켈 도금 실험

무전해 니켈도금 실험은 앞에서 설명한 방법으로 소지의 전처리와 활성화를 끝낸 후 온도조절장치가 부착된 항온조 내의 유리 바이커에서 행하였다. 실험장치의 개략도를 그림 1에 나타냈다.

도금액의 처리물량(용액의 부피 cm^3 /피도금체의 면적 cm^2)은 평판에서와는 달리 촉매면이 앞면의 극히 일부분과 뒷면 전체가 되기 때문에 평판에서의 조건인 40에 비해 그 반인 20으로 하였다. 도금 용액의 조건은 pH5~8, 온도 50~90°C에서 5~300분의 도금시간과 용액의 농도를 변화시켰다.

2.3. 각종 시험 방법

무전해 도금된 시편의 열처리에는 필수적이다. 열처리는 본 연구실에서 자체제작한 열처리로서 모두 수행하였으며 로는 석영관으로 제작되었고 열은 열저항선으로 가열하였으며, 시편대인 석영관 바로 윗 부분에 열전대를 장치하여 이를 제어장치에 연결시켜 가열장치의 전력을 제어하여 제어장치에 미리 입력된 온도 및 공정에 따르도록 하였다. 그리고 Ar기체를 주입하여 대기의 역류를 방지하므로 문제되는 산화물의



- | | |
|----------------------------|---------------------|
| 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.

생성을 억제하였다. 본 실험의 열처리 승온속도는 24°C/min, 소둔 온도는 DSC 분석에 따라 330°C로 고정시켰으며 냉각속도는 10°C/min의 조건하에서 1시간 동안 유지하여 행하였다.

SEM을 이용하여 각 활성화 처리 시편과 도금 시편의 미세조직을 관찰하고, SEM(JSM-35CF model)에 부착된 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)를 이용하여 Pd성분을 확인하였다. 그리고 TEM을 이용하여 보다 세밀한 관찰을 행하였다.

면저항은 Bio-Red사의 HL 5200시스템을 사용하여 측정하였다. 시편대에 시편을 고정시키고 4개의 탐침을 연결시킨 다음 두 탐침사이에 임의의 전류를 흘리고 반대편의 탐침사이에 전위차를 측정하여 이로부터 박막의 비저항을 계산한다.

미시경도는 도금층의 두께를 10µm로 일정하게 성장시킨 시편으로 측정하였다. 부하시간은 10초로 하였으며 추의 무게는 25g짜리를 사용하였다. 10초간 다이아몬드 원뿔로 25g의 하중을 가한 후 남아있는 압흔의 대각선 길이를 측정하여 미리 작성된 표에 의해 미시경도를 환산하였다.

도금막의 표면 거칠기의 측정은 각 시편의 두께를 2µm로 일정하게 도금시킨 후 일부분을 선택하여 레이저를 표면에 비치면 반사되어 오는 레이저의 빔을 이용하여 표면의 거칠기에 대한 범위를 정한 후, 원하는 표면에 대하여 표면 거칠기를 측정하고 그에 대한 평균치를 얻었다.

입자의 크기(Particle Size) 측정은 현미경 사진 위에 일정한 길이의 직선을 그어 직선중에 포함되어있는 입자의 수를 세어 평균결정립의 지름으로 환산하였다. 평균결정립의 지름은 다음과 같이 정의된다.⁹⁾

$$L_3 = 1/N_L = L_T / (P \cdot M) \dots \dots \dots (1)$$

여기서 N_L 은 위에서 처럼 정의되며, L_T 는 총 직선의 길이, M 은 배율이며, P 는 직선중에 포함되는 결정립의 수이다.

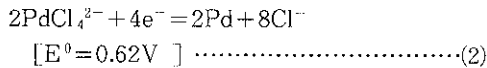
도금막의 밀착력은 Toyobaldwin 사의 Tensilon 4-100로 측정하였다. 그 방법은 도금된 시편에 4각봉을 에폭시 수지로 접착시킨 후 4각봉의 상단부를 기체의 위쪽 holder에 물리고 도금막과 접착된 4각봉의 하단부를 기체의 아래쪽 holder에 걸친다. 이때 주의할 것은 도금막과 4각봉의 접촉부위가 일정하도록 즉, 본드가 옆으로 새어나오지 않게 조심해야한다. 추의 무게는 5.0Kg 을 쓰고 cross-head speed는 20cm/min 으로 한다. 기계를 작동시키면 각 조건에 대한 도금막의 밀착력이 flowchart에 그려지게 된다.

시차주사열량측정(DSC)은 시료측과 기준물질 양쪽에 온도계로 온도를 기록한 양자의 온도차를 보정회로를 보정하여 그 보정열량 4g를 기록하는 방식이다. 상변태에 의한 열량변화를 분리해서 적분하면 전열량이 얻어진다. 피크가 시작되는 온도는 상변태가 시작되는 온도이며 피크의 최정점은 실제로 승온속도를 무한대로 했을 때의 상변태 온도이다. 사용한 기기는 General V4. 1C Dupont 2100이다.

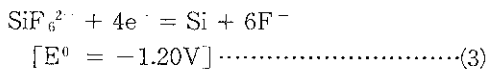
3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 활성화 실험

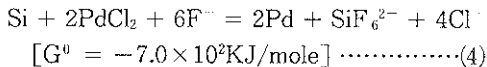
불산에 의해 기판을 처리하면 패턴상의 자연 산화 피막은 모두 부식되어 Si가 노출되고, pattern 안된 부분의 SiO₂ 피막도 약간은 손상되지만 pattern의 깊이 1μm에 비해 볼 때 거의 무시될 수 있을 정도이다. 실리콘, 게르마늄 및 몇 가지 화합물 반도체에 대한 Pd-활성화 반응은 D'Asaro⁷⁾에 의해서 이미 보고된 바 있으며 실리콘에 대해서 Pd-활성화 반응은 다음과 같다.



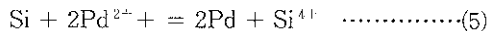
위의 반응에 소요되는 전자의 공급은 용액내에 F⁻ 이온 존재하에 Si의 산화반응에 의존한다.



따라서 전체반응은 다음의 전기화학적 치환반응이 된다.



이러한 Pd입자는 무전해 도금에 대하여 매우 우수한 촉매면으로 작용한다. Pd 입자의 핵생성은 실리콘 표면이 극부적으로 아노드(anode) 및 캐소드(cathode)로 작용하여 캐소드 자리에서 일어난다. 그리고 Pd이 pattern을 만들기 위해 사용된 절연체인 SiO₂는 반응을 안하고 Si와만 반응하는 mechanism은



의 반응식으로 설명될 수 있다. 즉, Pd은 SiO₂와는 반응을 하지 않고 pattern이 안된 부분인 Si만 반응하여 Pd핵을 형성시킨다.

그림 2는 line pattern 에서 5분간 도금시킨 후 line pattern 위의 1μm² 넓이의 면적을 취하여 EDS mapping 을 본 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 line pattern 바닥의 Si위에는 Pd 입자가 생성되어 그 위에 Ni가 도금되었음을 Pd와 Ni의 피크를 보아 알 수 있다.

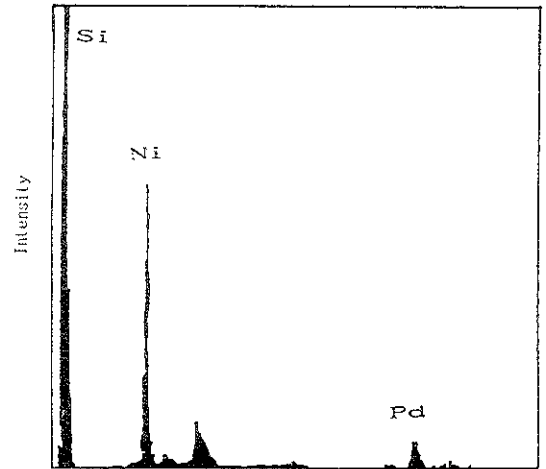


Fig. 2 EDS mapping of Pd activated and 5 minute Ni plated surface on Si

다음 그림 3은 절연체인 SiO₂ 위에 1μm² 만큼의 면적을 취하여 EDS mapping을 본 것이다. 이 그림에서 알 수 있듯이 Pd나 Ni의 피크가 나타나기 때문에 SiO₂ 위에는 Pd입자가 핵생성되지 않아서 Ni도금이 안됨을 알 수 있다. 즉, SiO₂ 위에는 Pd입자가 핵생성 안되어 결과적으로 Ni이 도금이 안되고 Si위에만 Pd입자가 생성되기 때문에 그 위에만 Ni이 도금되어 선택성을 부여할 수 있게됨을 알 수 있다. 이 두 그림에서

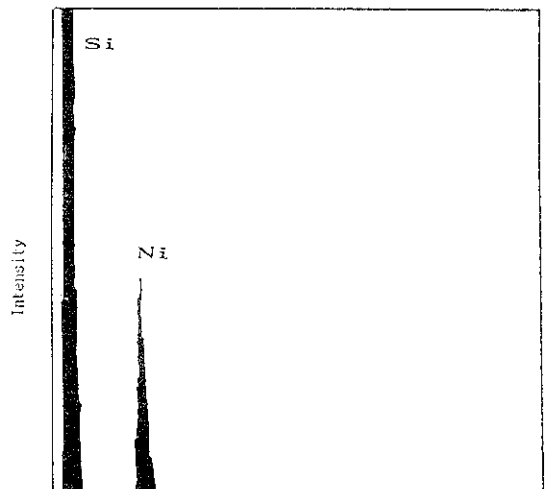


Fig. 3 EDS mapping of Pd activated surface on SiO₂

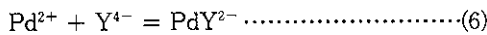
Table 1. Coposition of plating solution

Metal source	NiSO ₄ ·6H ₂ O	0.10 mol/L
Complexing agent	Citric acid	0.11 mol/L
Reducing agent	DMAB	8.0mmol/L(0.4-1.6)
Inhibitor	Thiourea	0.5ppm
Accelerator	Succinic acid	4.0ppm
Wetting agent	Three sodium lauryl sulfate ...	0.03mmol/L
Temp.	50~90°C	
pH	5.0~8.0	
Time	30~300min.	

Si wafer 위에 SiO₂로 pattern 을 할 경우 Si위에만 선택적으로 도금을 시킬 수 있음을 확인할 수 있게 된다.

3. 2. EDTA chelate용액에서 free Pd 의 이론적 계산¹⁰⁾

수용액중에 EDTA가 착화제로 존재할때 free Pd이온의 농도를 이론적으로 계산하기 위해서는 각 pH 에서의 Y⁴⁻의 α₄ 값을 알아야 한다. 본 실험에서 쓰이는 활성화 용액의 pH 는 2.0이므로 α₄값은 3.7 × 10^{-14.0}이다.



$$K_{PdY} = \frac{[PdY^{2-}]}{[Pd^{2+}][Y^{4-}]} = 10^{18.5}$$

$$\alpha_4 = \frac{[Y^{24-}]}{C_T} \dots\dots\dots(7)$$

$$C_T = [Y^{4-}] + [HY^{3-}] + [H_2Y^{2-}] + [H_3Y^{-}] + [H_4Y] \dots\dots\dots(8)$$

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4}{[H^+] + K_1 [H^+] + K_1 K_2 [H^+] + K_1 K_2 K_3 [H^+] + K_1 K_2 K_3 K_4} \dots\dots\dots(9)$$

$$PdY = \frac{[PdY^{2-}]}{[Pd^{2+}] \alpha_4 C_T} = 10^{18.5} \times 3.7 \times 10^{-14.0} = 3.7 \times 10^{14.5} \dots\dots\dots(10)$$

따라서

$$[Pd^{2+}] = \frac{[PdY^{2-}]}{K_{PdY} \alpha_4 C_T} = \frac{[PdY^{2-}]}{3.7 \times 10^{14.5}} \dots\dots\dots(11)$$

본 실험에서 Pd의 농도는 1.0mM 이고

EDTA 농도는 2.0mM 이다.

$$[PdY^{2-}] = 0.0010 - [Pd^{2+}] \dots\dots\dots(12)$$

$$C_T = (0.0020 - 0.0010) + [Pd^{2+}] \dots\dots\dots(13)$$

$$[Pd^{2+}] =$$

$$\frac{0.0010 - [Pd^{2+}]}{10^{18.5} \times (3.7 \times 10^{-14.0}) \times (0.0010 + [Pd^{2+}])} = 8.6 \times 10^{-6} M \dots\dots\dots(14)$$

즉, 8.6 × 10⁻⁶M만큼의 free Pd²⁺이 존재한다. 여기서,

K_{pdY} : formation constant of PdY

C_T : uncomplexed EDTA species

α₄ : composition of EDTA

K₁, K₂, K₃, K₄ : dissociation constants of four acidic hydrogens of EDTA

Y⁴⁻, HY³⁻, H₂Y²⁻, H₃Y⁻, H₄Y : EDTA and four acidic hydrogens of EDTA

용액중의 EDTA의 역할은 Pd와 착염을 형성시켜 소비되는 양 만큼의 일정한 양의 Pd²⁺를 다시 생성시키기 때문에 EDTA가 존재하는 용액에서 EDTA의 농도는 대단히 중요한 의미를 가진다. 즉, EDTA의 농도에 따라서 형성되는 free Pd²⁺의 존재량이 틀려지는데, 이는 하나의 변수를 의미하기 때문에 단순히 PdCl₂의 농도보다는 free Pd²⁺의 농도가 중요한 의미를 가진다.

3. 3. 활성화 처리의 시간, 온도, 초음파의 영향

그림4는 모터로 교반했을 경우 line pattern에서 Pd이 Si위에 활성화된 사진이고 그림5은

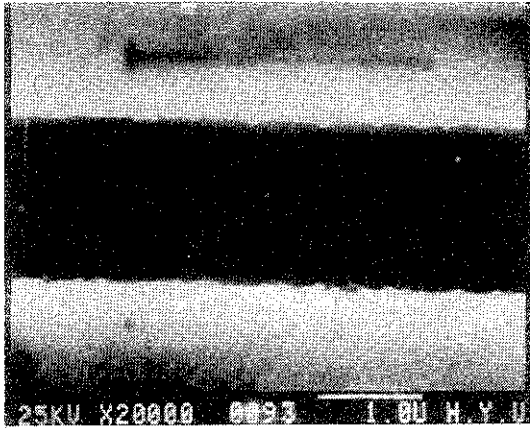
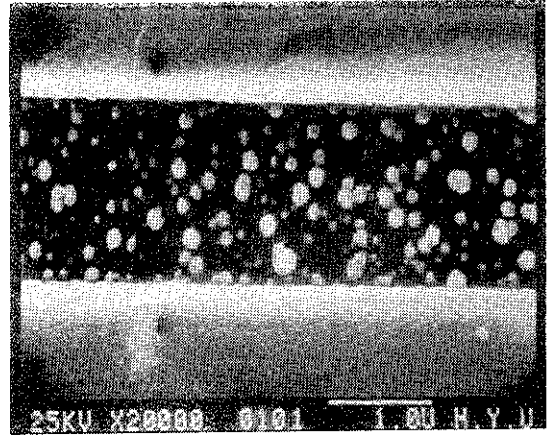
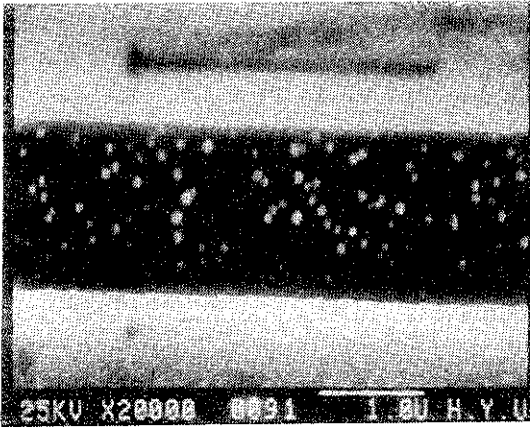
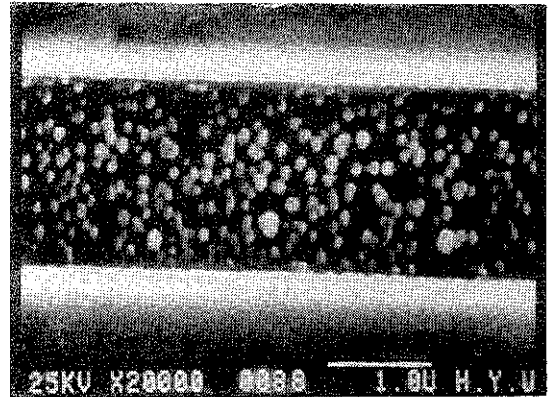
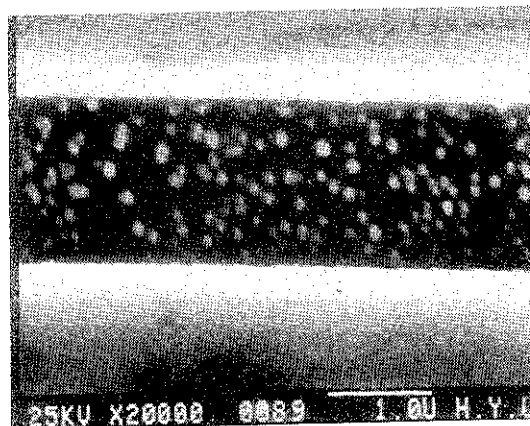
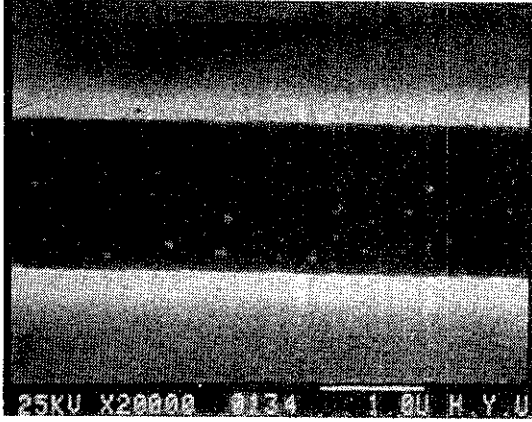
(a) 1mM PdCl₂, 2mM EDTA 10sec.(d) 1mM PdCl₂, 2mM EDTA 130sec(b) 1mM PdCl₂, 2mM EDTA 50sec.(e) 1mM PdCl₂, 2mM EDTA 170sec(c) 1mM PdCl₂, 2mM EDTA 90sec

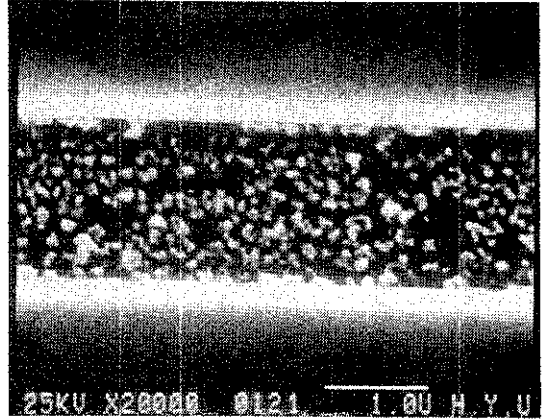
Fig. 4 SEM morphology of activated line patterns as time valuable, x 20K

초음파를 이용하여 교반했을때의 line pattern에서 Pd이 Si위에 활성화된 사진이다. 이 SEM 사진을 이용하여 측정한 area fraction의 결과기표 2와 그림 6이다.

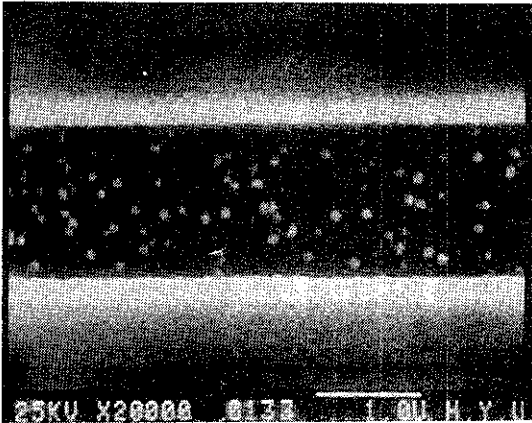
Pd으로 활성화시켰을 경우 line pattern 위에 생성되는 Pd입자의 area fraction을 비교해 볼 때 초음파를 이용하여 교반한 경우가 모토로 교반했을 때에 비하여 area fraction이 10~15% 상승효과가 생겼다. 그 이유는 초음파에 의해 발생하는 진동에 의하여 Pd원자들이 확산해 가는데 도움을 주어서 전체적인 용액의 농도에



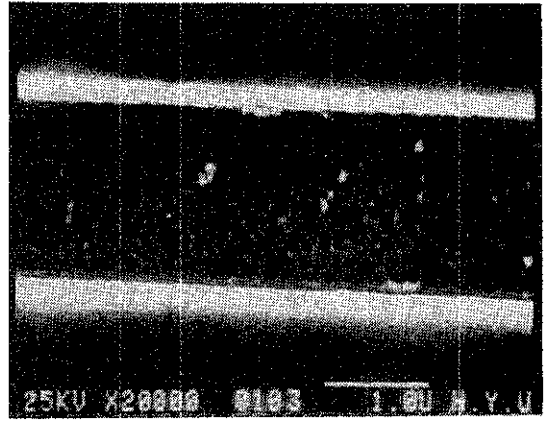
(a) 1mM PdCl₂ 2mM EDTA 10sec



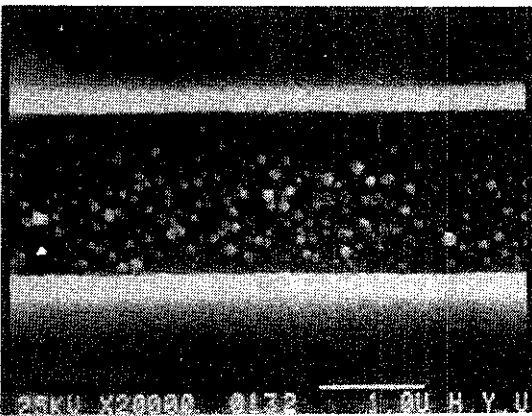
(d) 1mM PdCl₂ 2mM EDTA 130sec



(b) 1mM PdCl₂ 2mM EDTA 50sec



(e) 1mM PdCl₂ 2mM EDTA 170sec



(c) 1mM PdCl₂ 2mM EDTA 90sec

Fig. 5 SEM morphology of activated line patterns as time valuable with ultrasonic stirring, x 20K.

Table 2. Variation of area fraction

Spec.	10sec.	50sec.	90sec.	130sec.	190sec.
Stirring	1.50%	14.1%	25.2%	27.8%	40.4%
Ultrasonic	13.1%	24.1%	40.4%	45.7%	55.1%

있어서 평형을 유지시키는데 도움을 주었기 때문이다. 그리고 핵의 수도 초음파를 이용하여 활성화 시켰을 때가 증가함을 알 수 있다.

line pattern에서 활성화 시켰을 경우 90초 이

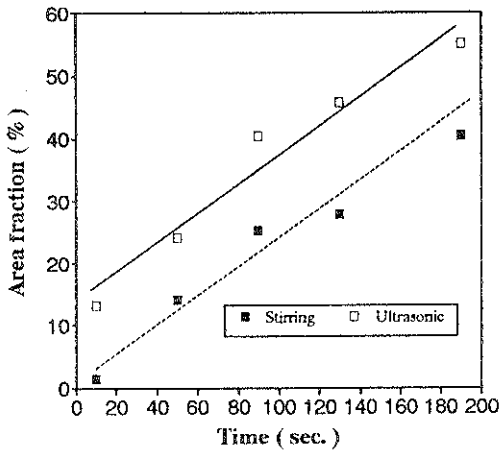
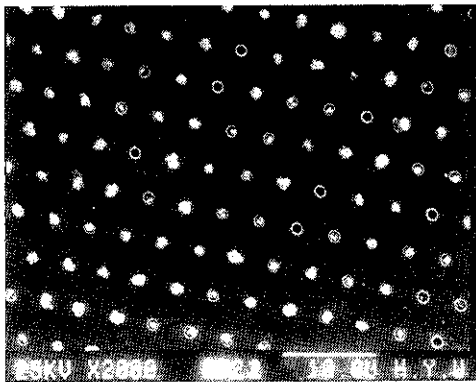


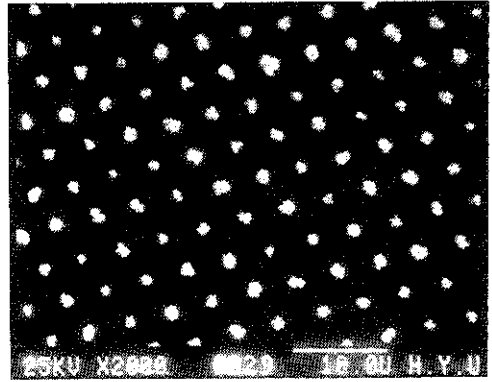
Fig. 6 Effect of time on area fraction with stirring (1mM PdCl₂, 2mM EDTA)

전에는 area fraction이 급격히 증가하다가 90 초 이후에는 완만하게 증가한다. 따라서 line pattern 에서 활성화할때 90초 에서 110초 사이의 시간에서 활성화 시키는 것이 가장 경제적인 조건이라 생각된다. 이의 결과를 표 2에 나타내었다. 특히 초음파를 이용한 활성화의 이점은 재현성이 매우 우수하다는 점이다. 따라서 본 연구는 활성화 처리시 초음파 분위기에서 행하였다.

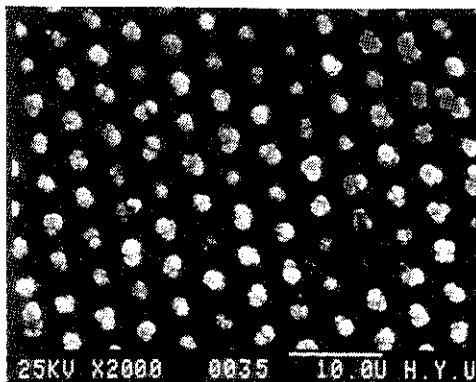
그림 7의 a)는 1.0mM PdCl₂, 2.0mM EDTA, 0.2M HF 활성화 용액에서 15초간 침지 후 0.05M Ni도금액에서 2시간동안 도금했을 경우의 사진이다. 그림 b), c), d)는 활성화 용액과 도금액의 농도는 같게 하고 활성화 처리의 시간만이 30초, 45초, 60초로 변화시켰을 경우의



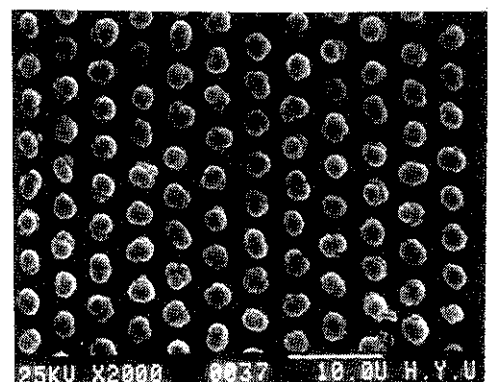
(a) 15sec.



(b) 30sec.



(c) 45sec.



(d) 60sec.

Fig. 7 SEM morphology of hole patterns as time valuable, x 2000

SEM사진이다. 그림에서 알 수 있듯이 15초동안 활성화 처리시킨 시편은 hole이 거의 충전이 안되었으나 시간이 지남에 따라 완전히 충전시키며 과도한 활성화 처리시는 hole을 넘칠 정도로 도금이 됨을 알 수 있다. 따라서 활성화 처리의 시간은 똑같은 도금액의 농도와 도금시간에서 hole의 충전속도에 영향을 주는 것을 알 수 있다.

활성화 용액의 성분은 1.0mM PdCl₂, 2.0mM EDTA, 0.2M HF 이고 pH는 2.0으로 맞추어 활성화 처리시 용액의 온도를 50~90°C로 바꾸어 일정한 조건으로 도금시켰을 경우 도금막의 밀착력을 측정하는 것이다. 활성화 용액의 온도가 올라갈수록 도금막의 밀착력은 증가하는 것으로 나타났다. 그 이유는 이전의 보고⁸⁾에서 언급한, 활성화 처리시 온도에 변수를 주었을 경우 Si기판의 부식 정도가 심해지고, 평판에 나타나는 Pd의 핵수가 온도가 올라갈수록 많아지는 경향과 일치하여 활성화 용액의 온도가 올라갈수록 도금막의 밀착력은 증가한다. 따라서 활성화 처리시 Pd의 핵수를 많게할수록 도금막의 밀착력은 증가함을 알 수 있다. 표3, 그림8은 이 결과를 나타낸 것이다.

Table 3. Adhesion of film (Kg/cm²)

Temp.	50°C	60°C	70°C	80°C	90
Adhesion	2.5	3.3	3.9	5.8	6.4

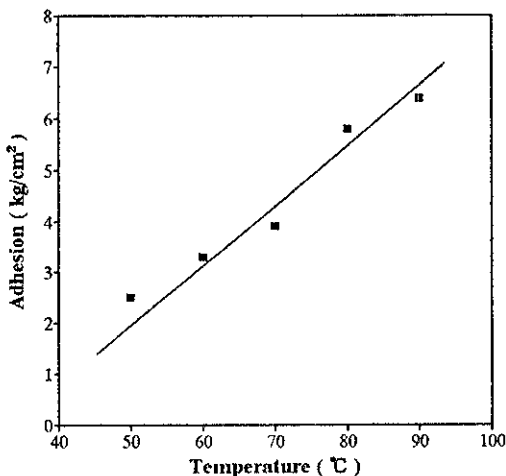


Fig. 8 Effect of activation temperature on the film adhesion

3. 4. 온도pH, DMAB의 농도가 미시경도에 미치는 영향

표 4는 여러 조건에서의 미시경도를 측정하는 것이다. 도금액의 농도를 0.10M NiSO₄, pH는 6.8, DMAB의 농도는 8.0mM로 일정하게 유지시키고 도금용액의 온도를 50~90°C로 바꾸어서 측정한 결과 온도의 변화에 따른 도금층의 경도는 780~880Hv로 큰 차이는 없는 것으로 나타났다. 그리고 330°C에서 1시간동안 열처리 한 후 경도는 820~920Hv으로 열처리 전에 비하여 약간 증가하였다. 이 이유는 열처리에 의해 도금막에 Ni₃B 상이 석출되었기 때문이라고 생각된다.

도금액의 농도를 0.10M NiSO₄, 온도는 70°C, DMAB의 농도는 8.0mM로 일정하게 유지시키고 도금용액의 pH를 5.0~8.0로 바꾼 결과 pH의 변화에 따라서 도금층의 경도는 700~800Hv로 큰 변화나 경향이 없고 330°C에서 1시간동안 열처리 후의 경도는 750~850Hv로 약간의 증가를 보였다.

그림 9는 도금액의 농도를 0.10M NiSO₄, 온도는 70°C, pH는 6.8로 고정시키고 도금액중 환원제인 DMAB의 농도를 8.0~24mM로 변화시켜서 10μm 도금시킨 후 막의 경도를 Vickers 경도계로 측정하는 값을 그래프로 그린 것이다.

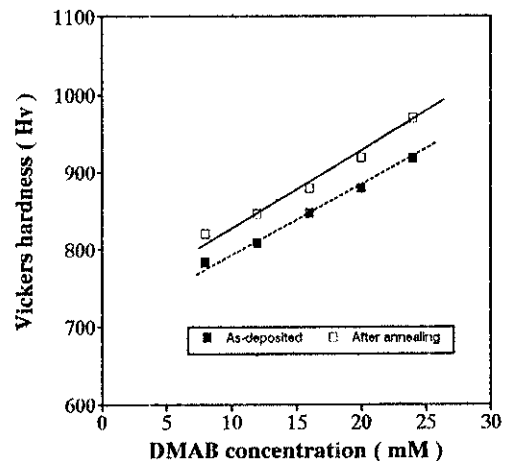


Fig. 9 Effect of DMAB concentration on film hardness

Table 4. Vickers Hardness (Hv)

Spec.	DMAB concn.(mM)					pH				Temp.(°C)				
	8.0	12	16	20	24	5.0	6.0	7.0	8.0	50	60	70	80	90
as-deposited	782	808	847	880	919	701	786	782	747	700	750	782	762	882
after annealed	820	846	880	920	970	740	820	820	810	790	810	820	800	920

pH나 온도의 변화에 따른 미시경도는 뚜렷한 차이나 경향이 없으나 DMAB의 농도 변화에 따른 경도의 차이는 8.0mM DMAB 일때 780Hv, 16mM 일때 850Hv, 24mM일때 920Hv로 증가하는 경향이 나타났다. 330°C에서 1 시간 동안 열처리 한 후 경도는 8.0mM DMAB일 때 820Hv, 16mM일 때 880Hv, 24mM일 때 970Hv로 열처리 전에 비해 증가하였다. DMAB의 농도가 증가함에 따라 Ni도금층에 포함되는 B의 함량이 증가하며, 이 B가 불순물로서 입계에 석출하게 되어 미시경도가 증가한다고 생각된다.

3. 5. 온도, pH, DMAB의 농도가 면저항에 미치는 영향

표 5에 여러 조건에서 면저항을 나타냈다. 도금액의 농도를 0.10M NiSO₄, pH는 6.8, DMAB의 농도는 8.0mM로 일정하게 유지시키고 도금액의 온도를 50~90°C로 바꾸어서 2 μ m 두께로 도금시킨 후 막의 면저항을 측정된 결과 도금액의 온도가 70°C에서 90°C로 높아짐에 따라 면저항은 0.17 Ω /□에서 0.22 Ω /□로 미세하게 증가하였다. 이 시편을 330°C에서 1시간동안 열처리 한 후 면저항을 측정하면 0.11~0.13 Ω /□로 거의 일정한 값을 가진다. 따라서 온도의 변화에 따라서는 면저항의 변화가 없음을 알 수 있다. 열처리 후에 면저항이 떨어지는 이유는 결

합의 감소로 인하여 결함에 의한 산란의 효과가 줄어들어서 면저항이 감소한다.

도금액의 농도를 0.10M NiSO₄, 온도는 70°C, DMAB의 농도는 8.0mM로 일정하게 유지시키고 도금액의 pH를 5~8로 바꾸어서 2 μ m 두께로 도금시킨 후 막의 면저항을 측정된 결과 도금액의 pH가 5~8로 변화에 따라 면저항은 0.16~0.17 Ω /□로 거의 변화가 없다. 그리고 이 시편을 330°C에서 1시간동안 열처리한 후의 면저항값은 0.11~0.13 Ω /□로 온도를 변수로 했을 경우와 측정치가 일치한다. 따라서 pH의 변화에 따라 면저항의 값은 변화가 없음을 알 수 있다.

그림 10은 도금액의 농도를 0.10M NiSO₄, 온도는 70°C, pH는 6.8로 고정시키고 도금액중 환원제인 DMAB의 농도를 8.0~24mM로 변화시켜서 2 μ m 도금시킨 후 막의 면저항을 측정된 결과 DMAB의 농도가 8.0mM 일때는 0.17 Ω /□의 면저항 값을 갖고, 16mM 일때는 0.20 Ω /□의 면저항을 갖고, 24mM 일때는 0.24 Ω /□의 면저항을 갖는다. 따라서 330°C, 1시간동안 열처리 전의 DMAB농도에 따른 면저항의 변화는 미세하게 증가하는 경향이 나타나나 열처리 후의 면저항값은 0.11~0.13 Ω /□으로 pH 또는 온도를 변수로 한 경우와 잘 일치한다. 따라서 도금피막에 함유되는 불순물 B의 양은 면저항값에 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 위의 결과를 표 5에 나타내었다.

Table 5. Sheet Resistance (Ω /□)

Spec.	DMAB concn.(mM)					pH				Temp.(°C)				
	8.0	12	16	20	24	5.0	6.0	7.0	8.0	50	60	70	80	90
as-deposited	.17	.19	.20	.22	.24	.16	.16	.17	.16	.16	.16	.17	.21	.22
after annealed	.12	.11	.11	.12	.13	.11	.11	.12	.13	.11	.11	.12	.13	.13

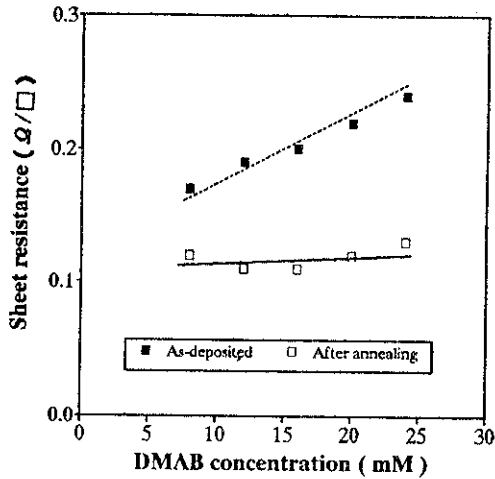


Fig. 10. Effect of DMAB concentration on the film sheet resistance

3. 6. 온도, pH, DMAB의 농도가 표면거칠기에 미치는 영향

표 6은 표면 거칠기를 나타냈다. 도금액의 농도를 0.10M NiSO₄, pH는 6.8, DMAB의 농도는 8.0mM로 일정하게 유지시키고 도금용액의 온도를 50~90°C로 바꾸어서 2μm 두께로 도금시킨 후 막의 표면거칠기를 측정한 결과 도금액의 온도가 60°C에서 0.036μm의 거칠기를 나타내고, 70°C에서는 0.045μm, 80°C에서는 0.051μm의 표면 거칠기를 가진다. 즉 도금액의 온도가 높아지면 도금피막의 입자크기가 커져서 표면이 미세하나마 거칠게 도금됨을 알 수 있다.

도금액의 농도를 0.10M NiSO₄, 온도는 70°C, DMAB의 농도는 8.0mM로 일정하게 유지시키고 도금용액의 pH를 5~8로 바꾸어서 2μm 두께로 도금시킨 후 막의 표면거칠기를 측정한 결과 도금액의 pH가 5~8로 변함에 따라 표면의

평활도는 0.035, 0.045, 0.053μm로서 pH가 높아짐에 따라 고저의 폭이 점점 증가함을 알 수 있다. 따라서 pH가 높아짐에 따라 도금피막의 입자 크기가 점점 커지나 그 변화의 폭은 미세하다.

도금액의 농도를 0.10M NiSO₄, 온도는 70°C, pH는 6.8로 고정시키고 도금액중 환원제인 DMAB의 농도를 8.0~24mM로 변화시켜서 2μm 도금시킨 후 막의 표면거칠기를 측정한 결과 DMAB의 농도가 8.0m~24mM로 변함에 따라 표면의 평활도는 0.045~0.180μm로 온도나 pH를 변수로 하였을 때에 비해 표면 평활도는 심하게 변함을 알 수 있다. 따라서 도금피막의 입자 크기를 가장 현저하게 변화시키는 변수는 DMAB의 농도 변화임을 알 수 있다.

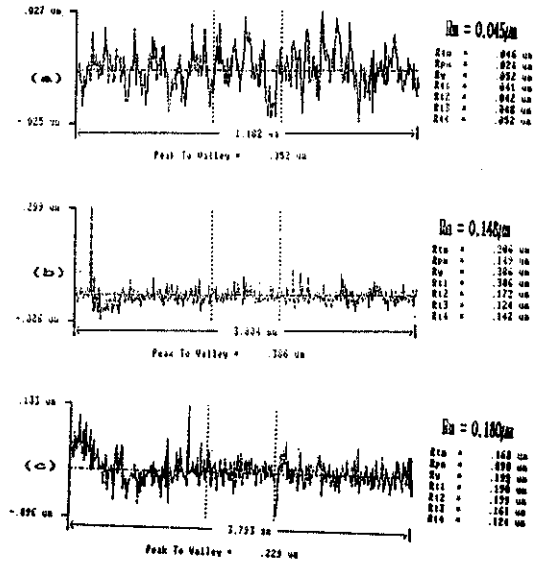


Fig. 11 Effect of DMAB concentration on the film surface roughness (a) 8mM DMAB (b) 16mM DMAB (c) 24mM DMAB

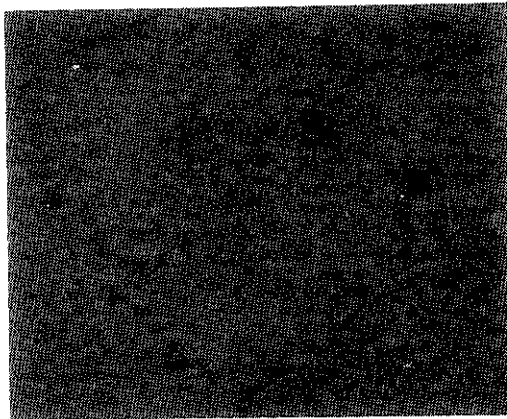
Table 6. Surface Roughness (μm)

DMAB concn. (mM)					pH				Temp. (°C)					
8.0	12	16	20	24	5.0	6.0	7.0	8.0	50	60	70	80	90	
.045	.094	.15	.16	.18	.30	.035	.045	.053	.030	.036	.045	.051	.060	

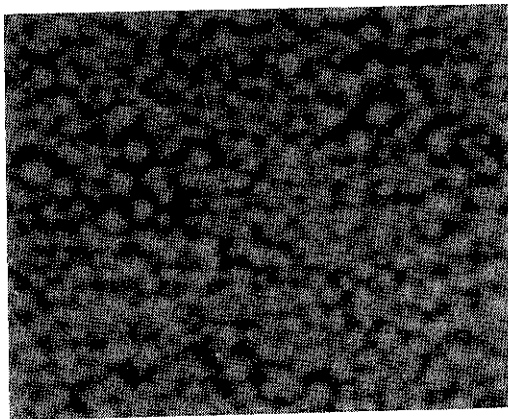
3. 7. 온도, pH, DMAB의 농도가 입자 크기에 미치는 영향

그림 12는 도금액의 농도를 0.10M NiSO₄, pH는 6.8로, DMAB의 농도는 8.0mM로 일정하게 유지시키고 도금용액의 온도를 60~90°C로 바꾸어서 2 μ m 두께로 도금시킨 도금막을 2000배로 확대시킨 사진이다. 사진에서 보듯이 온도가 올라갈수록 입자크기가 1.98 μ m에서 2.94 μ m로 증가함을 알 수 있다. 이는 낮은 온도에서는 주상형으로 입자의 성장이 빨라지나, 높은 온도에서는 원자들의 계면에서의 이동도가 커서, 주상형으로 성장하려는 경향보다는 횡으로의 성장하려는 경향이 크기 때문이다.

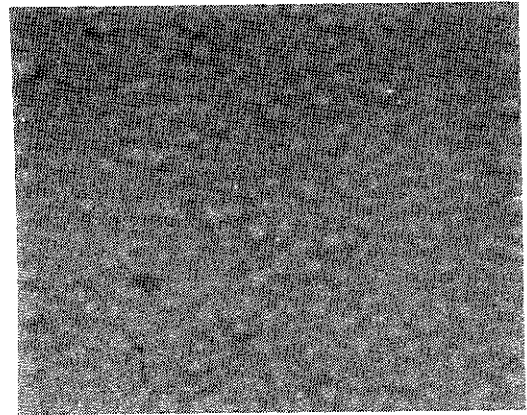
그림 13은 도금액의 농도를 0.10M NiSO₄, 온도는 70°C, DMAB의 농도는 8.0mM로 일정하



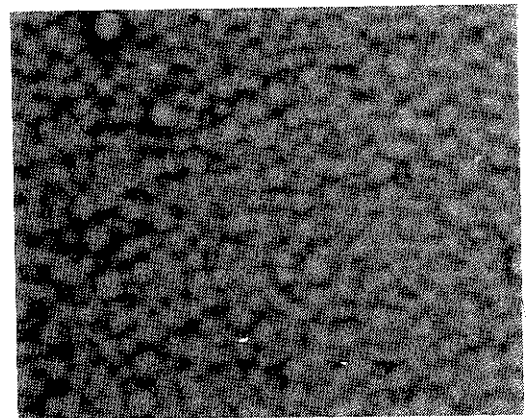
(a) 50°C



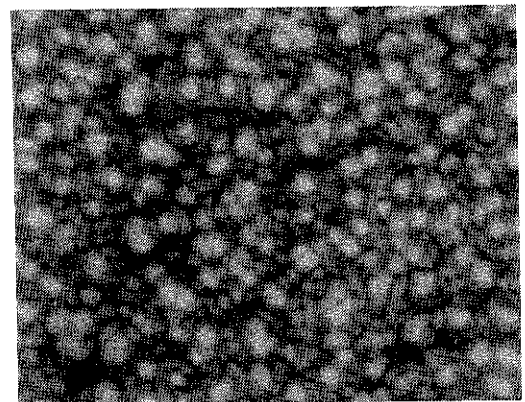
(b) 60°C



(c) 70°C

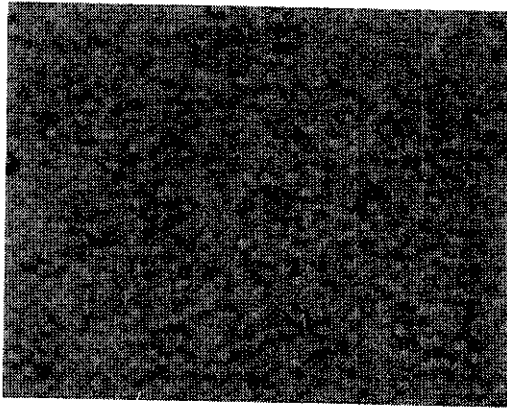


(d) 80°C

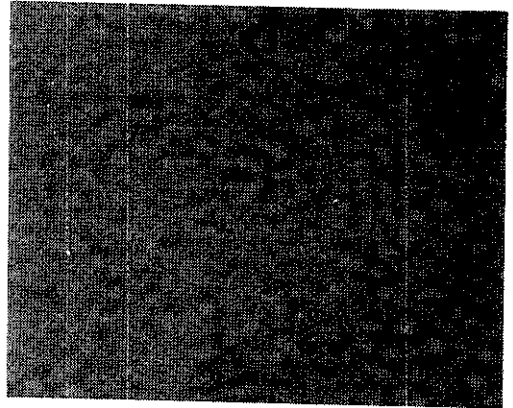


(e) 90°C

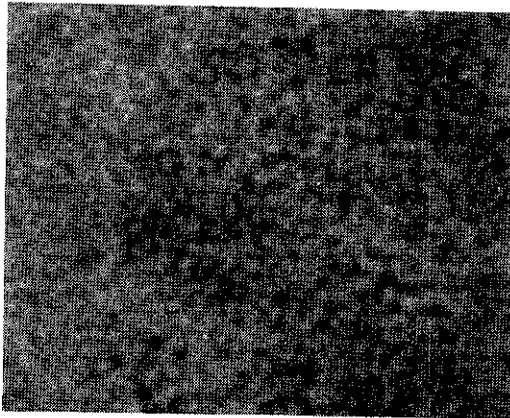
Fig. 12 The effect of temperature on the particle size



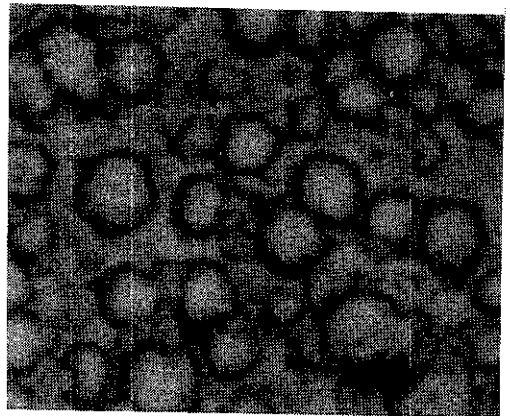
(a) pH5



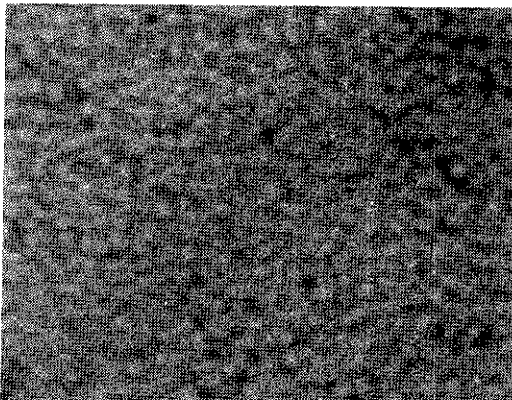
(a) 8mM DMAB



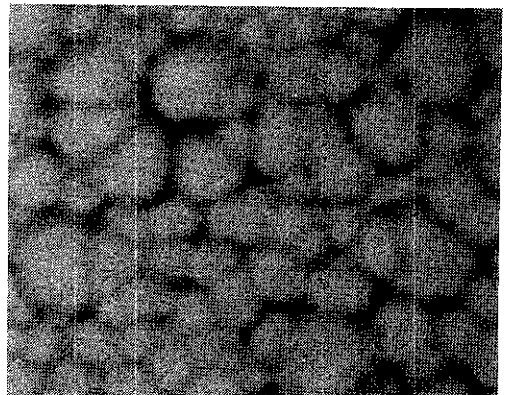
(b) pH7



(b) 16mM DMAB



(c) pH8



(c) 24mM DMAB

Fig. 13 The effect of pH on the particle size

Fig. 14 The effect of DMAB concentration on the particle size

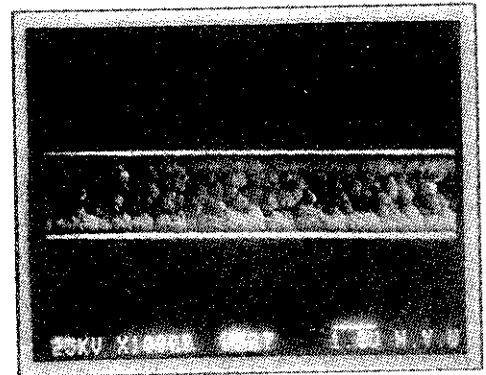
게 유지시키고 도금용액의 pH를 5~8로 바꾸어서 2 μ m 두께로 도금시킨 후 도금막을 2000배 확대시킨 사진이다. 도금액의 농도가 증가함에 따라 2.08 μ m 에서 2.53 μ m로 미세하나마 약간의 증가를 나타내나 그 폭이 크지않음을 알 수 있다.

그림 14는 도금액의 농도를 0.10M NiSO₄, 온도는 70 $^{\circ}$ C, pH는 6.8로 고정시키고 도금액중 환원제인 DMAB의 농도를 8.0~24mM 로 변화시켜서 2 μ m 도금시킨 후 도금막을 2000배 확대시킨 사진이다. 도금액중 DMAB의 농도가 증가함에 따라 입자의 크기는 2.50 μ m 에서 3.57 μ m로 커졌다. 이는 온도나 pH가 미치는 영향에 비해 DMAB의 농도가 미치는 영향이 보다 지배적임을 알 수 있다. 이의 이유는 DMAB의 농도가 높을수록 도금막의 성장이 빨라지기 때문에 이에 따라 입자의 크기도 커지기 때문이다. 이의 결과를 표 7에 나타내었다.

3. 8. line pattern 에 도금시 온도가 도금속도에 미치는 영향

그림 15는 line pattern에서 일정한 농도와 조건의 도금액에서 30분간 도금했을 경우 온도의 변화에 따른 도금속도를 나타낸 것이다. 70 $^{\circ}$ C에서 30분간 도금시 2 μ m 두께와 1 μ m 깊이의 line pattern을 완전히 충전시켰다. 그러나 80 $^{\circ}$ C에서 30분간 도금시는 1 μ m 깊이의 line을 완전히 충전시킨 후 양 옆으로 1 μ m씩 과잉되게 도금되었음을 사진 (b)를 보면 알 수 있다. 90 $^{\circ}$ C에서 30분간 도금시는 line을 완전히 충전시킨 후 양 옆으로 2 μ m씩 과잉되게 도금되었음을 사진 (c)를 보면 알 수 있다.

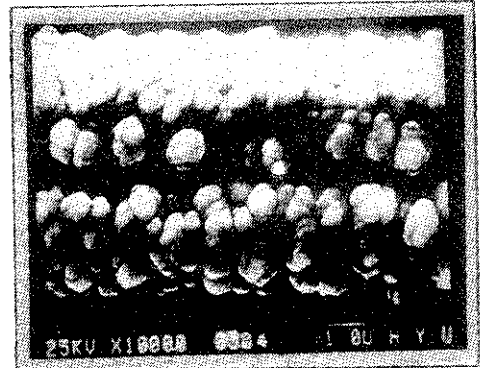
따라서 line pattern 도금시 line을 leveling 시키는 일정한 시간에서, 온도를 정확히 유지시키는 것이 소자의 신뢰성을 높이는데 중요하다.



(a) 70 $^{\circ}$ C



(b) 80 $^{\circ}$ C



(c) 90 $^{\circ}$ C

Fig. 15 Effect of temperature on deposited films. (pH : 6.8, time : 30min.)

Table 7. Particle size (μ m)

DMAB concn. (mM)					pH				Temp. ($^{\circ}$ C)				
8.0	12	16	20	24	5.0	6.0	7.0	8.0	50	60	70	80	90
2.50	2.91	3.34	3.42	3.57	2.08	2.35	2.53	2.67	1.98	2.20	2.50	2.61	2.94

3. 9. Hole, Line Pattern 의 충전 속도

그림 16은 line pattern, 그림 17은 hole pattern에 있어서 NiSO₄ 의 농도를 0.05M, 0.10M, 0.20M로 변화시켰을때 line이 충전되는 높이를 그린 것이며, 그림 18은 hole pattern이 충전되는 것을 나타낸 것이다. 그림 18은 NiSO₄의 농

도가 0.10M일때 도금된 시편의 line 과 hole의 증단면 사진이다.

그림에서 보듯이 일반적으로 line pattern이 hole pattern에 비해 먼저 1 μ m 깊이의 pattern이 충전된다. NiSO₄의 농도가 0.20M과 0.10M일때는 line pattern의 충전이 시간에 따라 직선

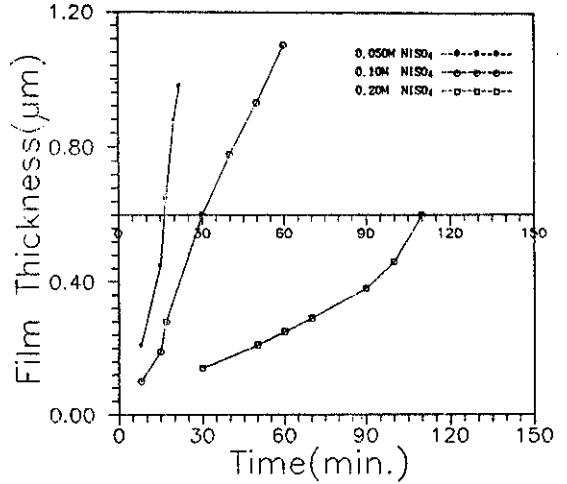
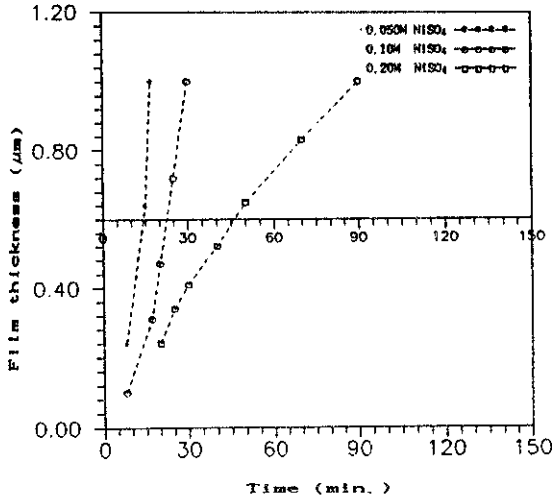


Fig. 16 Variation of thickness of line pattern as Ni-B films deposited

Fig. 17 Variation of thickness of hole pattern as Ni-B films deposited

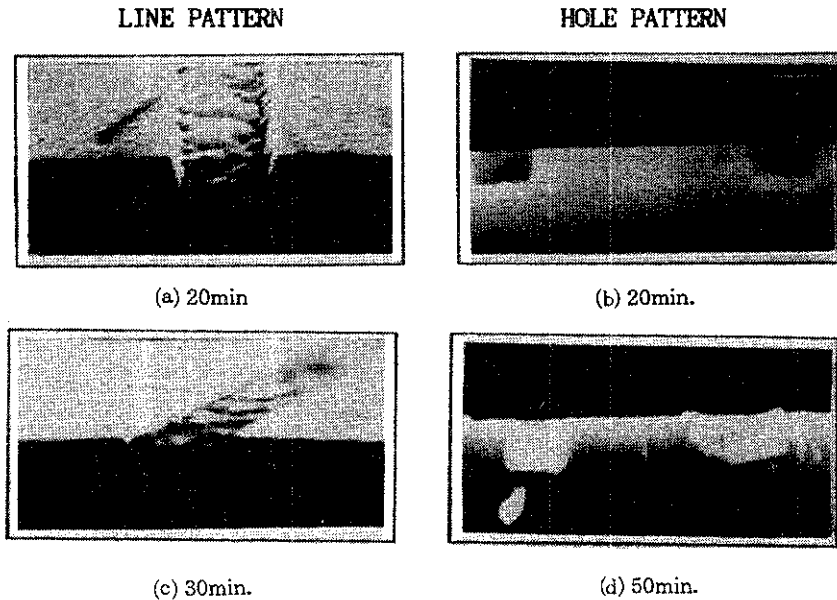


Fig. 18 SEM morphology of deposited Ni-B films on pattern

적으로 변하며 NiSO_4 의 농도가 0.05M 일때는 시간에 따라 충전속도가 점점 커짐을 알 수 있다. hole pattern도 line pattern 과 같은 경향을 보인다.

1μ 깊이의 line과 hole pattern을 완전히 채우는 데 소요되는 시간은 NiSO_4 의 농도가 0.2M 일때는 line pattern이 20분, hole pattern이 25분으로 나타났으며, 0.10M 용액에서는 line과 hole 이 30분과 40분으로 각각 나타났다. 0.05M NiSO_4 용액에서는 line pattern이 90분, hole pattern이 약 2시간으로 30분 이상의 차이가 난다. 따라서 line과 hole이 공존하는 pattern에서는 용액의 농도를 진하게 하는 것이 두 pattern의 충전율의 차이를 줄이는데 도움이 된다.

3. 10. 도금막에 대한 TEM Image와 회절모형

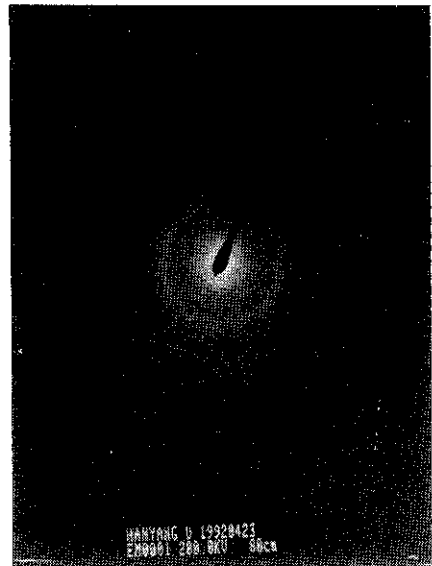
그림 19의 (a)는 도금층에 대한 image 사진이고 (b)는 그에 대한 회절모형이다. (b)의 pattern에 의해 도금막을 분석해 보면, 다음 공식에 의해 그 물질을 확인해 볼 수 있다.

$$Rd = \lambda L \dots\dots\dots(15)$$

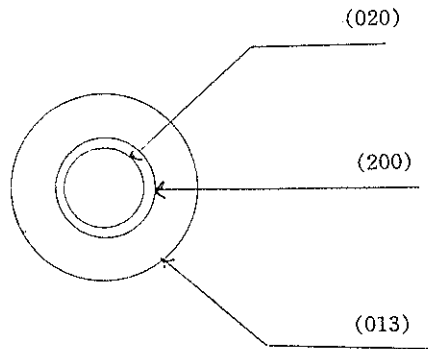
L(camera constant)은 80cm이고, λ 는 가속전압이 200KV 이기 때문에 전자빔의 파장은 0.0251\AA 이다. 그리고 원의 중심에서 각 링에 이르는 거리인 반지름 R은 0.60, 0.77, 1.30cm이다. 따라서 위에 공식에 각각의 값을 대입하여 면간 거리 d는 각각 3.35, 2.61, 1.45 \AA 이 된다. 이를 JCPDS 카드에서 찾아보면 Ni_3B 의 면간 거리인



(a)



(b)



(c)

Fig. 19 TEM image and diffraction pattern of deposited film (DMAB-8mM, pH : 6.8)

3.31, 2.60, 1.43 Å 과 가장 비슷하게 나타난다. 이로부터 각 링 pattern의 면지수는 (020), (200), (013)임을 알 수 있으며, Ni₃B의 결정구조는 orthorhombic임을 알 수 있다. (a)는 다결정 구조에 대한 표면 사진이다. 그림 (c)는 (b) pattern에 대한 개략도와 지수를 기입한 그림이다.

3. 11. 최적의 열처리 온도를 알기 위한 Pd, Si, Ni분말의 DSC 분석¹¹⁾

그림 20은 DMAB의 농도에 따른 상변태 온도를 알아보기 위한 DSC(Digital thermal calorimetry) 분석의 결과이다. 분석 조건은 실제로 시료를 열처리하는 조건과 맞추기 위해 온도범위를 25~400°C로 하고 승온속도는 24°C로 하였으며 0.1~0.7mg 정도의 도금시료를 사용하였다. DMAB의 농도가 증가할수록 상변태 온도(Ni₃B 형성온도)는 305~309°C까지 증가하고 T_f(변태 개시 온도)는 거의 변화가 없으며 T_f(변태 종료 온도)가 감소함을 알 수 있다. 또한 peak의 아래 면적을 계산하면 발열량을 알 수 있으나 이는 어디까지나 참고적인 수치에 불과하게 된다.

Si(100)면 위에 활성화된 Pd 와 Pd 위에 도금

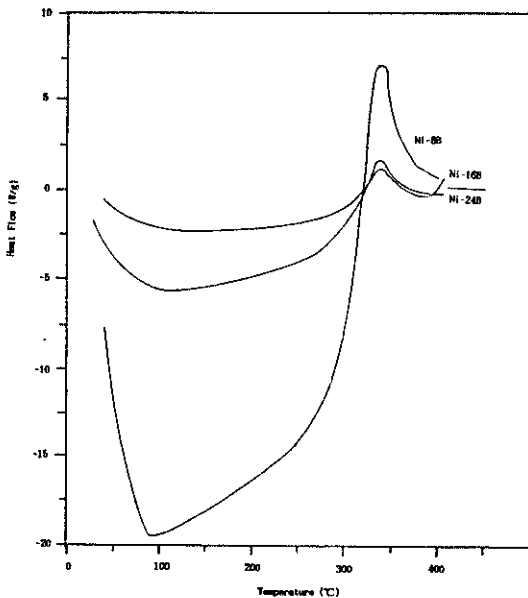


Fig. 20 DSC analysis of Ni-B films

된 Ni간의 열처리에 따른 상호반응 여부를 알아보기 위해 Si, Pd, Ni등은 99% 고순도 분말을 혼합하여 DSC곡선을 그렸다. Si-Pd, Ni-Pd, Ni-Si등의 상변태온도는 320°C 부근이었다. 따라서 열처리 온도는 330°C 정도에서 행하여도 충분할 것임을 알 수 있다.

결론적으로 본 실험에서는 기존의 문헌에서 300°C, 350°C, 400°C 등으로 열처리 한것에 비해 330°C 정도로 열처리 온도를 정확하게 예측함으로써 물리 화학적 성질에 영향을 미치지 않는 범위 안에서 에너지의 절약 효과를 기대할 수 있다. 위의 결과를 표 8에 나타내었다.

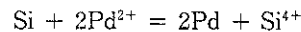
Table 8. DSC analysis of Ni-B films (°C)
(heating rate: 24°C/min)

Spec.	T _i	T _m	T _f
Ni-8 B	305.8	340.4	405.9
Ni-16 B	309.7	340.7	397.6
Ni-24 B	309.2	339.4	380.6

4. 결 론

무전해 Ni도금에 의한 선택적 CONTACT HOLE 충전에 대해서 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 활성화 처리시 초음파를 이용했을 경우 area fraction에 있어서 10~15%의 증가 효과가 생긴다.
2. Pd이 Si와는 반응하고 SiO₂는 반응을 안하는 것은



식에 의해서 Si 와만 반응하기 때문임을 알 수 있다.

3. 도금막의 특성에 가장 큰 영향을 미치는 것은 DMAB의 농도이다.
4. 1μm깊이의 hole과 line pattern 도금시 line pattern 이 먼저 충전되며, 0.10M NiSO₄ 용액에서 hole은 30분, line은 40분이 소요된다.
5. DSC 분석에 의해 도금막의 최적 열처리 온도는 330°C 부근임을 알았다.

감사의 글

본 논문은 92년 학술진흥재단의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 깊은 감사의 뜻을 포함합니다. 실험이 완성될 수 있도록 도와주신 교수님과 금속과의 모든 분들과 이재천, 이승평선배님과 공업화학과의 고분자 연구실, 공업시험원 재료시험실, SEM, TEM, XRD실과 공동분석실 여러분께 감사 드립니다.

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, L. R. Douglas ; *ibid.*, 136 (1989) 2365
5. R. J. Saia, B. GoroWitz ; *ibid.*, 135,(1988) 936
6. Y. K. Fang, C. Y. Sun ; *ibid.*, 138,(1991) 1720
7. L. A. D'Asaro and S. Nakahara ; *ibid.*, 127, (1980) 1935
8. 김영기, 박종완, 이원혜 ; 한국표면공학회지, 24(4),(1991) 2-6
9. Metal Handbook ; 9,(1985) 129
10. D. A. Skoog and D. M. West ; Analytical chemistry, 4th ed., p.237
11. 日野出, 洋文 ; 전기화학, 58(4),(1990) 314