

## 초음파 교반을 이용한 기억소자 Metallization용 무전해 Ni Plating

우찬희, 우용하, 박종완, 이원해

한양대학교 공과대학 금속공학과

### Electroless Ni Plating for Memory Device Metallization Using Ultrasonic Agitation

C. H. Woo, Y. H. Woo, J. W. Park, and W. H. Lee

Dept. of Metallurgical Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791

#### Abstract

Effect of ultrasonic agitation on the contact properties was studied in Ni electroless plating and Pd activation. P-type Si bare wafers were used as substrate and DMAB was used as reducing agent due to its good electrical properties, solderability and compatibility to substrate. In activation, high density Pd nuclei of small size were formed during ultrasonic agitation compared to that of no stirring. In electroless plating, the plating rate was enhanced by 30~90% by using ultrasonic agitation. In electroless plating, inhibitor is the most effective additives in ultrasonic agitation. In this experiment, thiourea was used as inhibitor. The less the amount of the inhibitor, the more ultrasonic agitation efficiency. It is confirmed by SEM that Ni-B films formed by ultrasonic agitation were coarser, less porous, and denser than those of no stirring. In ultrasonic agitation, boron content of the films was more than those of no stirring. In this case, the more DMAB concentration, the higher the temperature, the less pH, the more boron content. Resistivity of the films formed by ultrasonic agitation was higher than that of no stirring. As the content of boron was increased, the resistivity of the films was increased exponentially.

#### 1. 서 론

초음파란 사람의 가청주파수인 16~20,000Hz 이상의 주파수를 가지는 음파이다. 인공적으로 초음파를 발생시킨 것은 1921년 프랑스의 Plangevin에 의해서 시작되었고, 1925년에는 Pirce가 초음파 간섭계를 발명하였으며, 1932년에는 초음파에 의한 빛의 회절이 발견되어 초음파에 대한 광범위한 연구가 이루어졌다. 초음파의 응용은 크게

2종류로 나뉜다. 즉 통신적 응용과 동력적 응용이 있다. 통신적 응용이란 초음파를 신호로 이용하는 것으로 전파의 응용과 비슷하며, 동력적 응용은 초음파를 에너지로 응용하는 것이다.

도금에서의 초음파 응용은 동력적 응용의 한 부분으로 기포(cavitation)의 진동 및 기포의 압력에 의해 생기는 교반 효과와 국부적 가열작용의 응용이다<sup>1)</sup>.

Ni 무전해도금시 차아인산나트륨을 환원제로

사용하였을 때 형성되는 Ni-P도금막은 기계적인 성질이 우수하며, 수소화붕소화합물을 환원제로 사용하였을 때 형성되는 Ni-B도금막은 전기적 성질과 납땀성이 우수하다. 따라서 전기전자산업에 있어서는 Ni-B도금으로의 추세가 이루어지고 있다<sup>2)</sup>. 무전해도금은 전기도금에 비하여 도금속도가 느리고, 환원제가 비싸서 경제성이 떨어지나 피도금체의 형상에 관계없이 균일한 두께의 도금이 얻어지며, 기공이 적고 내식성이 뛰어나다<sup>3)</sup>. 특히 현대산업의 총아로 불리는 반도체산업에서 무전해도금은 step coverage가 좋고, 부도체 및 반도체에도 도금이 가능하며, 활성화 처리에 따라서 선택적 도금이 가능하다는 장점을 지니기 때문에 무전해도금의 응용이 활발히 연구되고 있는 실정이다. 특히 high aspect ratio의 contact hole이나 via hole의 증진에 응용이 연구되고 있으며<sup>4-9)</sup>, package분야에서도 응용되고 있다<sup>9)</sup>.

따라서 본 연구에서는 P형 Si wafer를 소지로 사용하며, 전기적성질이 우수한 Ni-B 도금막을 형성하며, P형 wafer의 dopant인 B와 호환성을 지니는<sup>10-12)</sup> DMAB를 환원제로 사용하여 Ni 무전해도금시 초음파교반이 도금막형성에 미치는 영향을 연구하였다.

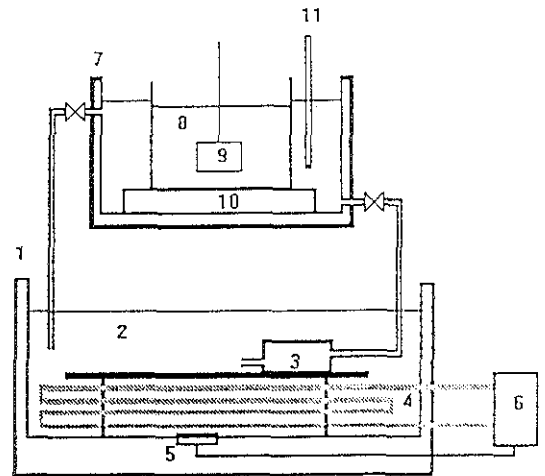
## 2. 실험방법

### 2.1 초음파 도금조

초음파도금조의 초음파 주파수는 33kHz이며, power는 600watt이며, 단위면적당 power는 1watt/cm<sup>2</sup>이다. 도금시 초음파의 성능을 향상시키기 위하여 0.1~0.2% 부피분율의 비눗물을 도금조의 증탕에 첨가하였다<sup>13)</sup>. 실험에 사용된 초음파도금조의 개략도 및 실험기구의 설치는 그림 1에 도시하였다.

### 2.2 시편의 전처리

실험에 사용한 시편은 Si wafer p-type(100)이다. Si wafer는 자연산화막이 SiO<sub>2</sub>로 존재하며, 이 산화막의 완전한 제거가 필요하다. 또한 시편 표면의 여러 불순물을 제거하여야만 시편의 활성화



- |                           |                     |
|---------------------------|---------------------|
| 1. Water bath             | 7. Ultrasonic bath  |
| 2. Water                  | 8. Plating solution |
| 3. Water pump             | 9. Specimen         |
| 4. Heat coil              | 10. Transducer      |
| 5. Thermocouple           | 11. Thermometer     |
| 6. Temperature controller |                     |

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus

화 처리가 가능하며, 이후 연속적인 무전해도금이 가능하다. 또한 실험의 재현성을 유지시키기 위해서도 시편의 세척은 반드시 필요하다. 따라서 본 실험에서는 다음과 같은 전처리 과정을 통하여 시편의 세척을 행하였다.

- 1) 10% 아세톤 용액에서 10분간 초음파 세척
- 2) 2% 불산용액에서 1분간 자연산화막제거
- 3) 80°C, 1 : 1 : 5(HCl : H<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : DI water) 산 세척액에서 10분간 세척

각 단계마다 탈이온수로 6회씩 세척하였다. 불산처리 후 3분이상 탈이온수에 침지하였으며, 불산처리에 의해 소수성으로 변한 표면을 친수성으로 만들어 주기 위하여 산세척액에서 10분간 침지하였다. 이 과정 후 Cl<sup>-</sup>이온의 제거를 위하여 100초 이상 탈이온수에 침지하였다.

### 2.3 활성화 실험

일반적으로 활성화 처리에 쓰이는 금속은 Ag, 또는 Pd, Pt 등 백금족의 금속들이 쓰이는데 이중 Si wafer와의 반응성이 가장 우수한 Pd을 활성화

용액의 금속염으로 사용하였으며, 농도는 0.10mM 이며, 온도와 시간을 변수로 하여 Si wafer에 형성된 Pd핵의 밀도와 크기를 초음파교반하와 무교반하에서 비교하였다. 착화제로는 Pd과 안정한 착화물을 형성하는 EDTA를 사용하였다. Si wafer를 부식시켜 핵생성의 site를 제공하며, 부식된 Si를 안정화 시키는 작용을 위하여 HF가 첨가된다. HF의 농도는 0.50M로 고정시켜 실험하였다.

활성화 실험 조건에서 pH는, Pd이 EDTA용액에서 모두 Pd-EDTA 착화물을 형성하는 pH 2에서 행하였으며, 이때는  $H_2Y$ 와  $H_2Y^-$ 가 1:1로 존재하기 때문에 완충 작용을 하여서 초기에 맞춰 놓은 pH가 실험과정을 통하여 지속적으로 유지되게 된다.

## 2. 4 무전해니켈도금 실험

도금액의 조성은 금속염으로  $NiSO_4$ , 착화제로는 citric acid를 사용하였으며, 환원제는 p-type Si wafer의 dopant인 B와 호환성을 가지게 하기 위하여 B가 도금막에 공석되는 DMAB를 환원제로 사용하였다. 무전해도금에서는 액의 안정성을 위하여 여러가지 첨가제를 첨가한다. 초음파교반에서는 도금액에 첨가되는 첨가제 중 안정제의 농도에 가장 큰 영향을 받는다. 따라서 안정제인 thiourea의 농도를 변수로 초음파교반하에서와 무교반하에서의 도금속도를 측정하였으며, 이외의 변수로 pH는 5.5~8, 온도는 50~80°C, DMAB농도는 4.0mM~24.0mM로 하여 실험하여 형성된 도금피막의 제반특성을 분석하였다. 용액의 조성 및 실험조건은 Table. 1에 나타 내었다. 기준이 되는 조건은 pH 8, 온도 70°C, DMAB농도는 8.0 mM로 정하였다. 별다른 언급이 없는 한 이 조건에서 실험을 진행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1 활성화실험

그림 2는 시간을 120초로 고정하고 온도를 60, 70, 80°C로 변수로 하여 Si bare wafer에 Pd핵생

Table 1. Plating condition and variables

Metal source	$NiSO_4$ .....	0.1M
Reducing agent	DMAB .....	4~24mM
Complexing Agent	Tri-Sodium Citrate...	0.11M
Inhibitor	Thiourea .....	0.2~0.8ppm
Accelerator	Succinic acid .....	4ppm
Wetting agent	Lauryl sulfate.....	0.03mM
Temperature	:	50~80°C
pH	:	5.5~8

성의 변화를 SEM으로 관찰한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 초음파교반과 무교반을 한 두 실험과정 모두 온도가 증가함에 따라 핵생성이 증가하는 경향을 나타내며, 또한 초음파교반을 행한 실험이 무교반실험에 비하여 작은 크기의 핵이 고 밀도로 형성되었음을 알 수 있다. 이는 초음파교반의 영향으로 Pd의 확산을 촉진시켜 핵생성을 가속화시킨 것이기 때문이라 생각된다. 온도를 고정시키고 시간을 변수로 하여 Pd핵생성을 관찰한 경우에도 똑같은 경향이 나타났다. 두 실험의 결과로 연속되는 무전해 니켈도금 실험에서는 충분한 Pd핵의 활성화를 위하여 80°C에서 3분간 활성화하였다.

### 3. 2 안정제의 농도가 도금 속도에 미치는 영향

그림 3은 초음파 교반과 무교반시 안정제의 농도에 따른 도금속도의 변화를 나타낸 것이다. 도금조건은 8mM DMAB, pH 7, 온도 70°C를 기준으로 안정제인 thiourea의 농도를 변화시킨 것이다. 안정제의 농도를 0.2 ppm에서 0.8 ppm으로 변화시키기에 따라 도금속도는 초음파교반시 무교반의 경우와 비교하여 45%에서 67%까지 증가하였다. 안정제의 농도가 적으면 도금액이 불안정해지고 농도가 높으면 도금속도가 너무 느려지는 결점이 생긴다. 따라서 0.2ppm~0.8ppm까지 안정제의 농도범위에 대하여 니켈 무전해도금시 안정제의 농도가 적을수록 초음파교반이 미치는 영향이 증대함을 알 수 있다. 도금막의 두께는 Si wafer와 Ni도금막의 편차를  $\alpha$ -step으로 측정하였다.

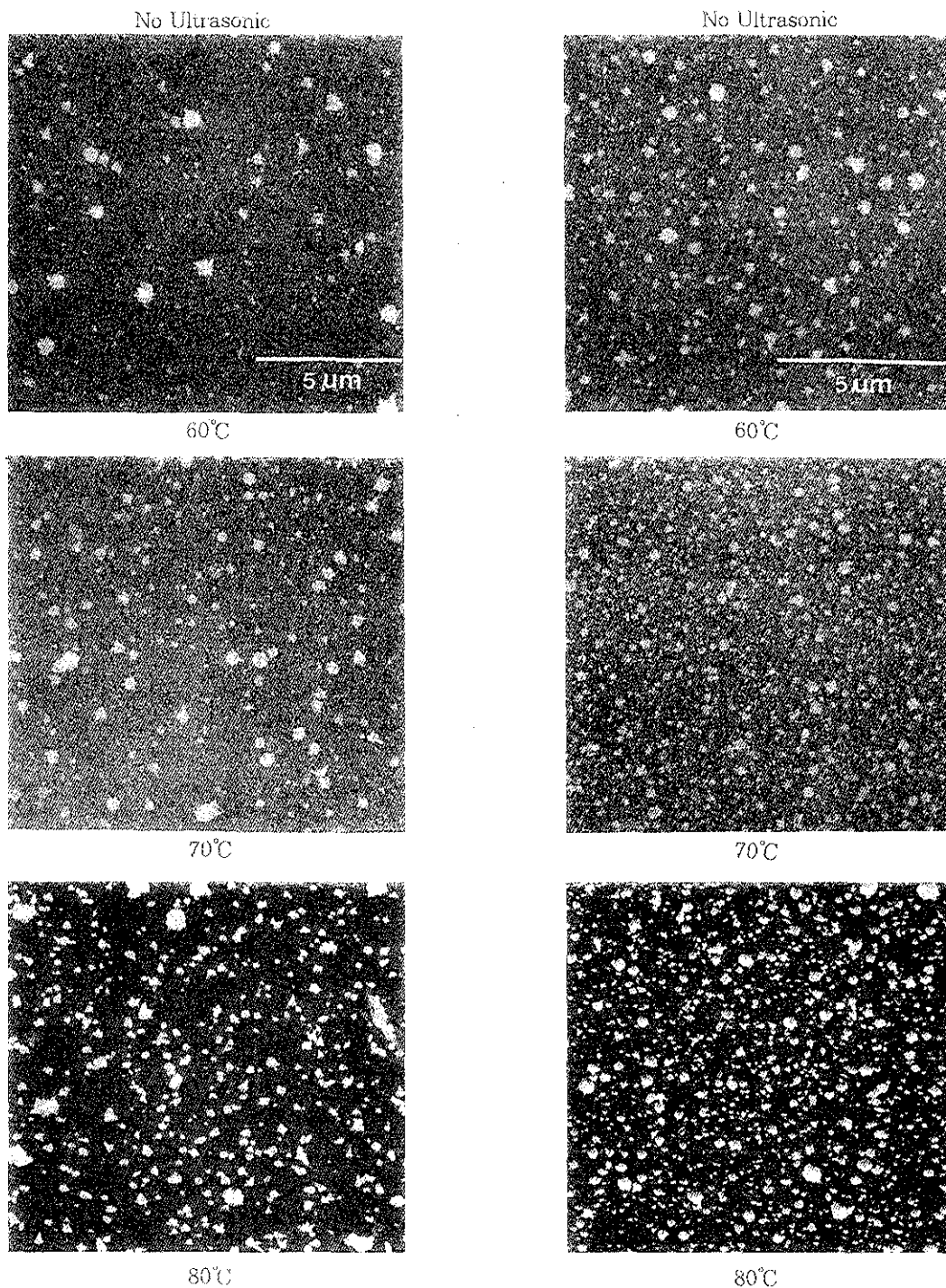


Fig. 2. SEM morphologies of Pd activated surfaces at different activation temperature at 120 sec. (x 5K)

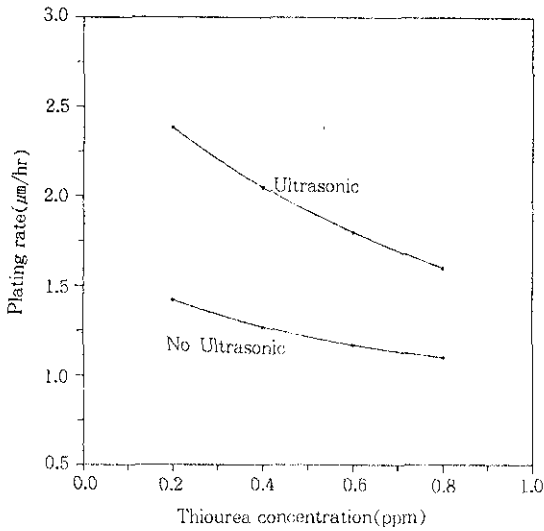


Fig. 3. Effect of thiourea concentration on plating rate

### 3.3 도금속도

그림 4는 pH가 도금속도에 미치는 영향을 나타낸 것이다. 초음파 교반시 무교반의 경우와 비교하여 pH 5.5에서는 도금속도가 30% 증가하였고, pH 8에서는 90% 증가하였다. 초음파교반하에서 pH증가는 다른 조건인 온도 및 환원제의 농도 변화와 비교하여 증가효과가 더욱 두드러진다. 그림 5는 DMAB의 농도변화에 따른 도금속도의

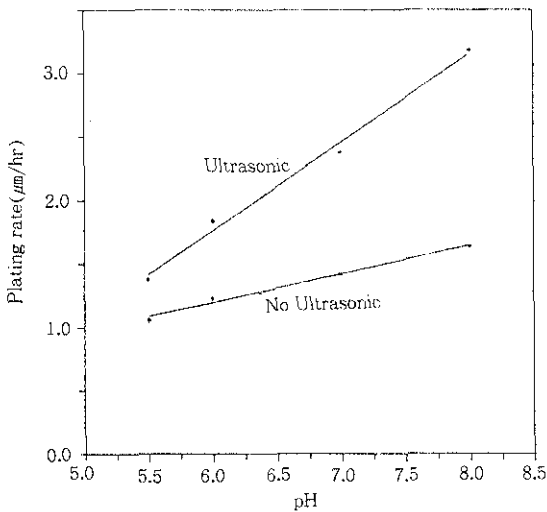


Fig. 4. Effect of pH on plating rate

변화를 나타낸 것이다. 초음파교반시 무교반의 경우와 비교하여 환원제의 농도가 4.0mM일 경우 도금속도가 70% 증가하였으며, 24.0mM DMAB 일 경우는 도금속도가 40% 증가하였다. DMAB의 농도는 증가할수록 초음파교반이 무교반의 경우에 비하여 도금속도의 증가가 감소하였다. 그림 6은 도금온도의 변화에 따른 도금속도의 변화를 나타낸 것이다. 온도가 올라감에 따라 도금속도는 지수적으로 변한다. 온도를 변수로 하여 니켈무전

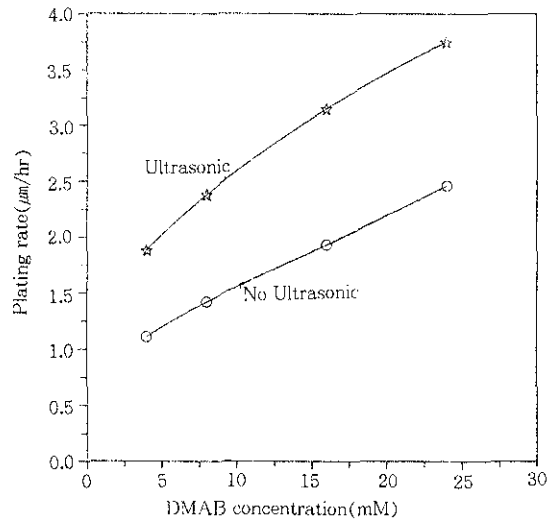


Fig. 5. Effect of DMAB concentration on plating rate

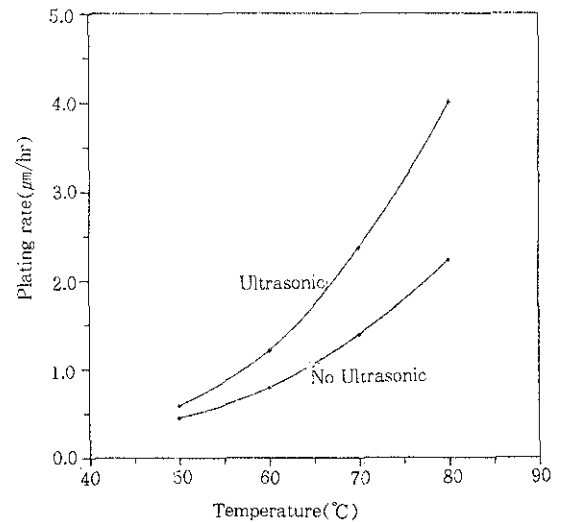


Fig. 6. Effect of temperature on plating rate

해도금 할 경우 도금속도는 50°C일 때 초음파교반의 경우 무교반의 경우와 비교하여, 30%의 증가가 있으며, 80°C에서는 도금속도가 80% 증가하였다. 따라서 도금속도는 온도가 증가함에 따라 초음파교반의 영향을 온도가 낮을 경우에 비하여 더욱 크게 받는다. 그림 7은 속도와 온도와의 관계를 도시한 것이다. 이 그래프에서 직선의 기울기는 양 조건에 대한 활성화에너지가 된다. 활성화에너지는 초음파의 경우는 30.5kJ/mol이며, 무교반의 경우는 25.5kJ/mol이다. 초음파교반은 무교반의 경우와 비교하여 활성화에너지가 크게 나타난다. 이는 Mallory<sup>(4)</sup>의 논문에서 보는 바와 같이 초음파교반의 경우에는 도금 mechanism이 바뀌며, 활성화에너지도 증가한다. 본 실험영역에서도 활성화에너지가 증가하며, 온도의 증가에 따라 도금속도도 증가한다.

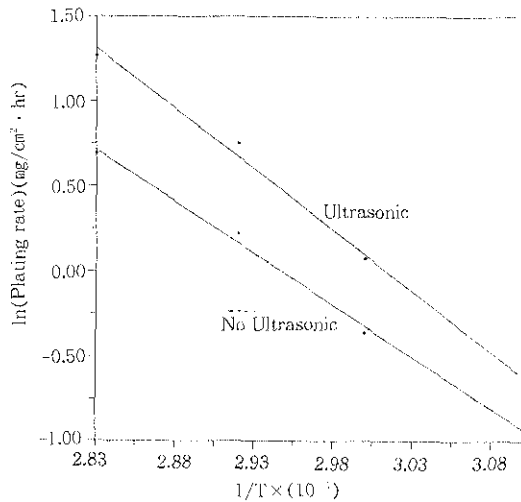


Fig. 7. Arrhenius plot of Ni plating rate

### 3. 4 도금막에 대한 XRD분석

그림 8은 도금막에 대한 XRD peak이다. 초음파교반의 경우와 무교반의 경우 모두 Ni peak가 주 peak로 나타나며, 초음파교반에 의하여 형성된 도금피막이 무교반에 의하여 형성된 도금피막에 비하여 주 peak의 1/2되는 부분의 넓이가 좁은 것으로 나타났다. 이는 초음파교반에 의하여 형성된 도금피막의 결정이 조대화된 것을 나타낸다.

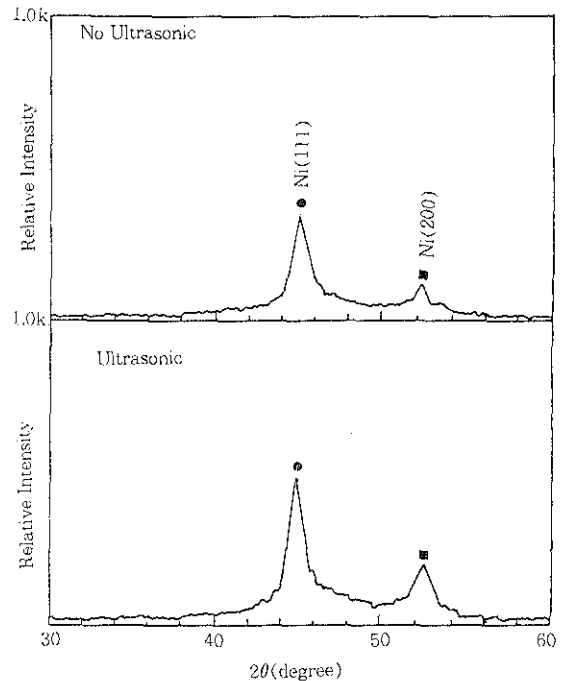


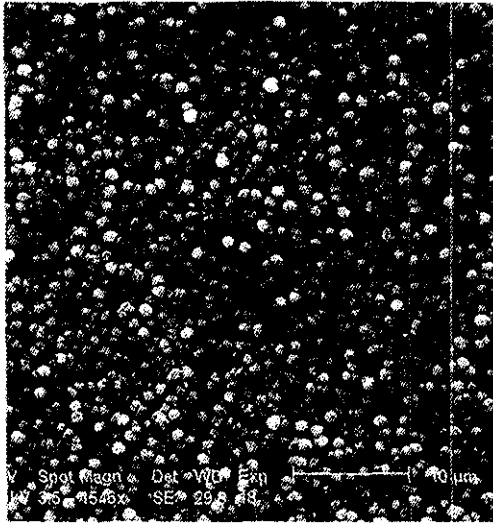
Fig. 8. X-ray diffraction patterns of Ni films in as-plated state

### 3. 5 도금막의 표면형상

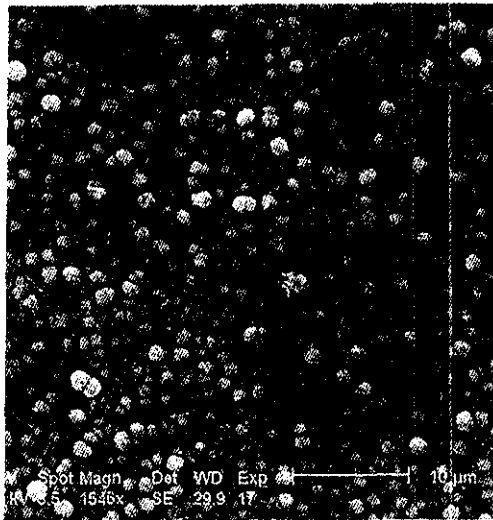
그림 9는 도금막의 표면을 SEM으로 찍은 사진이다. 이 사진을 보면 초음파교반을 행한 경우가 무교반의 경우에 비하여 입자크기가 더 크며, 기공이 적고, 표면의 균일성이 더 우수함을 알 수 있다.

### 3. 6 도금피막에 함유된 boron함량

그림 10은 pH가 변함에 따라 도금막에 함유되는 B의 변화를 나타낸 것이다. pH가 증가함에 따라 도금막에 함유되는 B의 함량은 직선적으로 감소하며, 초음파교반시는 무교반시에 비하여 약 0.5% 정도 도금막에 함유하는 B의 함량이 증가하였다. 그림 11은 환원제인 DMAB의 농도가 변화함에 따라 도금막에 함유되는 boron 무게비의 변화를 나타낸 것이다. DMAB의 농도가 증가함에 따라 도금막에 함유되는 B의 함량은 증가하였다. 초음파 교반의 경우가 무교반의 경우에 비하여 약 0.4% 정도 도금막에 함유되는 boron의 함량이



No Ultrasonic



Ultrasonic

Fig. 9. SEM morphologies of the Ni films with and without ultrasonic agitation

증가하였다. 그림 12는 도금의 온도가 변함에 따라 도금막에 함유되는 boron의 무게비의 변화를 나타낸 것이다. 도금시 액의 온도를 변화하였을 경우, 온도가 변화함에 따라 70°C까지는 거의 직선적으로 변화하지만 70°C 이상에서는 지수적으로 변한다. 그 이유는 P. B. Shrivastava<sup>16)</sup>의 보고

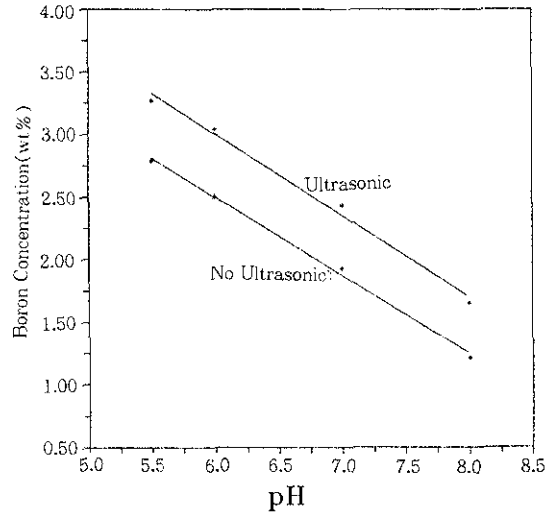


Fig. 10. Effect of pH on B content of the film

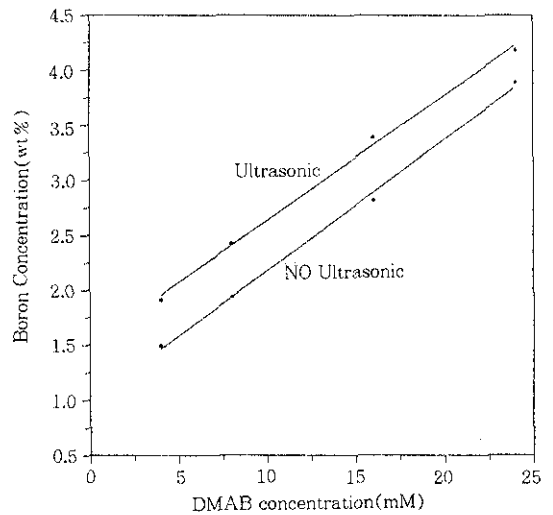


Fig. 11. Effect of DMAB concentration on B content of the film

와 같이 75°C 이상에서의 Ni-B 무전해도금은 불안정해지기 때문이라 사료된다. 초음파교반시 무교반의 경우보다 도금막에 함유되는 Boron의 함량은 0.3%~0.5%까지 증가하였다. 도금막에 함유된 boron의 양은 ICP로 분석하였다.

### 3.7 도금막의 비저항

그림 13은 도금시 pH변화에 따른 도금막 비저

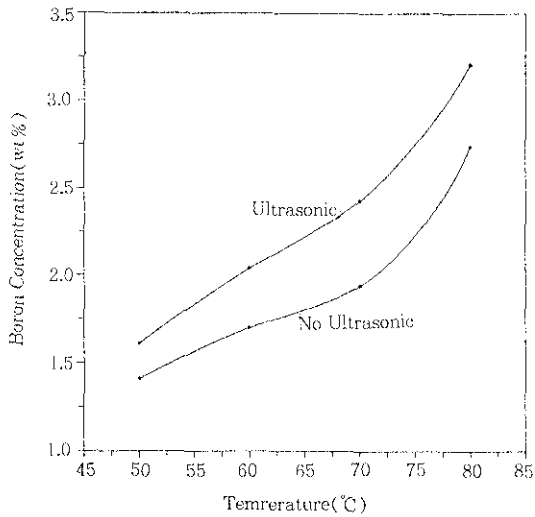


Fig. 12. Effect of temperature on B content of the film

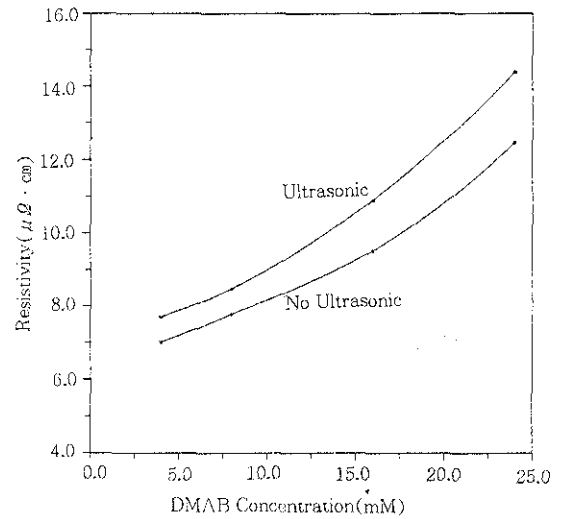


Fig. 14. Effect of DMAB concentration on the film resistivity

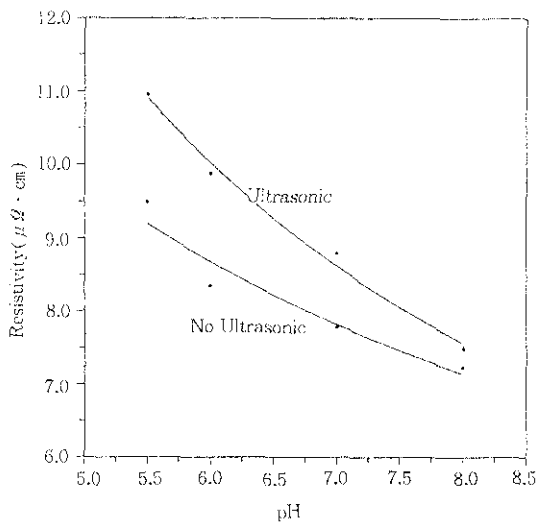


Fig. 13. Effect of pH on the film resistivity

항의 변화를 나타낸 것이다. pH가 증가함에 따라 도금막의 면저항은 지수적으로 감소한다. 이는 도금막에 함유되는 boron의 양이 pH가 증가함에 따라 감소하는 경향과 일치하며, boron의 함량이 적절적으로 변화함에 따라 지수적으로 변함을 알 수 있다. 초음파교반시 도금막에 함유되는 boron의 함량이, 무교반의 경우와 비교하여 증가하기 때문에 역시 도금막의 면저항도 함께 증가한다. 그림 14는 환원제인 DMAB농도의 증가에 따른

도금피막의 면저항 변화를 나타낸 것이다. DMAB의 농도가 증가함에 따라 도금막에 함유되는 boron의 함량은 증가하였다. 따라서 도금막의 면저항도 도금막에 함유되는 boron의 함량이 증가함에 따라 면저항도 같이 증가하는 것이다. 그림 15는 도금온도가 증가함에 따라 도금막의 면저항 변화를 나타낸 것이다. 이 그림 역시 도금막에 함유되는 boron의 함량이 증가함에 따라 면저항

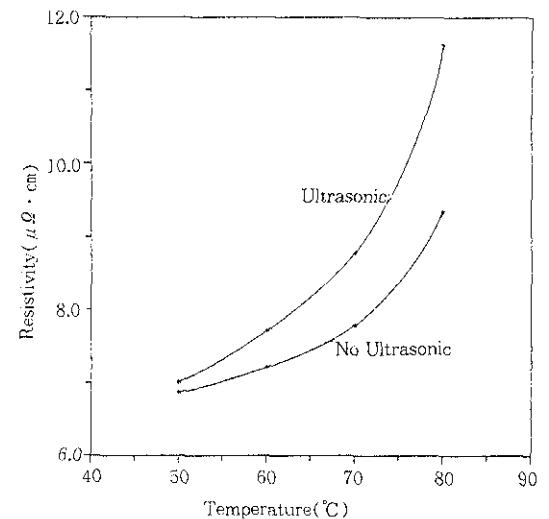


Fig. 15. Effect of temperature on the film resistivity



이 증가한다. 도금시 액의 온도를 변화하였을 경우 온도가 증가함에 따라 면저항도 증가하는 경향을 나타낸다. 도금막의 비저항은 four-point probe로 면저항을 측정된 후 도금막의 두께를 곱하여 구하였다.

#### 4. 결 론

1) Si bare wafer에 Pd활성화 처리시 초음파교반을 하면 무교반의 경우와 비교하여 작은 크기의 핵이 균일하게 고밀도로 형성하였다.

2) 안정제로 첨가되는 thiourea의 농도를 0.2 ppm~0.8ppm로 변화를 주면 가장 낮은 농도인 0.2 ppm에서 도금속도가 가장 현저하게 증가하였다.

3) 초음파 교반시 도금속도는 도금조건에 따라 30~90%까지 증가하였다.

4) 초음파교반에 의하여 형성된 도금피막은 기공이 적으며, 더욱 치밀한 조직을 형성한다.

5) Ni-B무전해도금시 초음파교반을 하면 무교반과 비교하여 도금막에 함유되는 boron의 함량이 증가하였다.

6) 비저항은 초음파교반에 의하여 형성된 피막이 무교반에 의하여 형성된 도금막에 비하여 높았다.

#### 감사의 글

본 논문은 1993년도 교육부 신소재분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials in 1993)에 의해 이루어졌으며 이에 감사함을 드립니다.

#### 참고문헌

1. 전자기술 연구회 : 알기쉬운 초음파 응용, (1992)
2. William N Karaces : Plating and Surface Finishing, 79(1992) 14
3. 金屬 表面技術 協會(日本) : '無電解 ムツキ', (1968)
4. 김영기, 박종완, 이원해 : 한국표면공학회지, 23, (1991) 206
5. 우찬희, 권용환, 김영기, 박종완, 이원해 : 한국표면공학회지, 25(1992) 189
6. Yusuke Harada and Kimihisa Fushimi : J. Electrochem. Soc., 113 (1985) 2428
7. C. H. Ting, M. Paunovic, P. L. Pai, and G. Chiu : J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 462
8. C. H. Ting and M. Paunovic, : J. Electrochem. Soc., 136 (1989) 456
9. K. Wong, K. Chi, and A. Rangappan : Plating and Surface Finishing, 79 (1988) 7
10. Hitoo Iwasa, Masami Yokozawa, and Iwao Teramoto : J. Electrochem. Soc., 115, (1968) 487
11. P. A. Dan and G. Popovici : J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 2475
12. M. Sullivan and J. Eigler : J. Electrochem. Soc., 52 (1957) 227
13. P. B. Shrivastava and N. Venkatramani : Metal Finishing, 83 (1985) 65
14. G. O. Malloy : Plating and Surface Finishing, 76 (1985) 64