

보조 전극을 이용한 패터닝된 전극에서의 전류 밀도 분포의 최적화

김남석, 오화동, 강 탁

서울대학교 금속공학과

Optimization of Current Distributions of Electroplating on Patterned Substrates with the Auxiliary Electrode

N. S. Kim, H. D. Oh and T. Kang

Seoul National University, Dept. of Metall. Eng.
Shilim dong, San 56-1, Gwan-ag gu, Seoul, Korea

Abstract

Based on the potential-theory model for secondary current distribution, we could predict the thickness distributions of electroplating on patterned substrates with the different size of the auxiliary electrode. The substrates contain lithographic patterns at each sample geometry. Each sample geometry had different current distribution at the same condition except the size of the auxiliary electrodes. The size effect of the auxiliary electrode on thickness distribution of electrodeposition on patterned electrode was investigated in a series of experiments. Copper was galvanostatically deposited from an acid-sulfate solution in a reciprocating paddle cell. The thickness distributions of the workpiece scale measured by profilometry across the specimen were in good agreement with the current distribution predicted by boundary element method.

1. 서 론

금속이나 합금을 패터닝된 기판에 전기 도금을 하여 얻어지는 박막은 MCM(MultiChip Module)에서의 전도체¹⁾나 박막 기록 헤드의 자기 요소(Magnetic element)²⁻³⁾ 혹은 X-Ray Lithography를 위한 마스크에서의 흡수체(Absorber element)⁴⁾ 등에 응용된다. 이러한 금속막을 제조할 때 전기 도금 방법은 다른 건식도금 방법에 비해 빠르고, 수율이 높다는 장점을 갖고 있다. 그러나 증발법, 스퍼터링과 같은 line-of-sight공정과는 달리 패터닝이 형성된 기판에 전기 도금을 할 때에는 양극

과 음극의 위치 및 절연 필름의 배치에 따라 음극 근처에서 전위장이 크게 달라지므로 도금 두께가 위치에 따라 달라진다. 일반적으로 음극의 가장자리부분에는 전류가 집중되므로 중앙부에 비해 더 두꺼운 도금층이 입혀진다. 이러한 도금 두께의 불균일성을 해결하기 위해서는 음극 가까이 보조 전극을 설치하여 도금함으로써 음극 전면에 걸쳐 전류가 고르게 분포되도록 한다. 대개의 보조 음극은 경험에 의해서 또는 시행 착오적 방법에 의해 그 크기나 형태가 정해지고 있으나 Mehdizadeh⁵⁾ 등은 평판 음극에 구리도금을 할 때 도금층의 두께를 균일하게 하는데 필요한 보조 전극의 크기를 수

치 해석적인 방법을 통해 알 수 있음을 보였다. 본 연구자들은 줄무늬형 패턴이 되어 있는 음극에 구리 도금을 할 때 보조 전극의 크기를 조절함으로써 균일한 두께의 도금층을 얻을 수 있었다. 본 연구에서는 전위 분포를 구하는데 있어서 BEM을 이용하여 전류 밀도 분포를 예측하였다. 전위장의 문제를 접근하는 수치 해석적 방법으로는 FDM(Finite Difference Methods)⁶⁾, FEM(Finite Element Methods)⁷⁾, BEM(Boundary Element Methods)⁸⁻⁹⁾ 등이 있으나 BEM은 관심 대상의 경계만을 차분화하여 전위와 전류 밀도를 계산한다. 이로 인해 전기 화학 분야에 있어서 전위 분포를 구하는데에는 BEM이 더욱 효과적인 방법이다. BEM법을 이용한 전류 밀도 분포 계산으로 보조 전극의 크기에 따른 전류 밀도 분포의 양상 및 경향을 알아보았다. 이는 TAB필름을 Thermal Compression Bonding 하는 경우¹⁰⁾ solder bump의 배열이 TAB(Tape Automated Bonding) 필름의 inner lead와 양호한 접합을 위한 도금 두께 평활의 예측 자료로 삼고자 하였다. 계산과 동일한 조건에서 황산-황산구리 용액을 기본으로 하는 용액에서 도금을 하여 이를 수치 해석적으로 구한 결과와 비교하여 고찰하여 보았다.

2. 계산 과정 및 결과

전류 밀도 분포 계산시 용액의 전도도와 전해조의 기하학적인 형태에 의해서만 전류 밀도가 정해지는 경우를 1차 전류 밀도 분포라 하고, 도금 공정시 나타나는 속도 인자인 표면 과전압까지 고려한 경우는 2차 전류 밀도 분포, 2차 전류 밀도 분포에 물질 전달 즉, 농도 과전압까지 고려하는 것을 3차 전류 밀도 분포라 하는데 일반적으로 특수한 경우를 제외하고는 용액의 물질 전달을 수식으로 표현하기는 매우 힘들다. 그러나 2차 전류 밀도 분포도 전극의 모양이 복잡해지거나 비선형의 경계 조건이 주어지는 경우에는 해석해를 구하기 어려우

므로 수치 해석적인 방법을 이용한다. 전극 표면에서 전착이온이 결정되더라도 전해질의 전도도는 변화하지 않으며 전착이온의 농도 변화가 무시할 수 있을 정도이며 전해조의 크기에 비해 확산층의 두께가 무시할 수 있을 정도일때 전해조내의 전압의 분포는 다음과 같은 Laplace식을 따른다.

$$\nabla^2\phi=0 : \text{Laplace's Equation} \dots\dots\dots (1)$$

전류 분포는 전류와 전압과의 관계인 Ohm의 법칙을 이용하였다.

$$i = -k \frac{\partial\phi}{\partial n} : \text{ohm's Law} \dots\dots\dots (2)$$

이때 k는 용액의 전도도이다. 전류 밀도분포를 구하는데 있어서 필요한 경계 조건은 크게 두가지로 나눌 수 있으며 첫번째는 전극에서의 경계조건(Dirichlet condition)으로 양극과 음극에 적용되는 경계 조건이다. 또한 절연벽과 대칭축에서는 전압의 변화가 없으므로 Neumann condition이 적용된다.

$$\text{B.C. Dirichlet} : \phi = \bar{\phi} \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{B.C. Neumann} : \frac{\partial\phi}{\partial n} = 0 \dots\dots\dots (4)$$

BEM을 이용한 수치모사는 Laplace식을 가중 잔차법을 이용하여 Dirichlet경계 조건과 Neumann경계 조건의 경계를 모두 근사할 경우 다음과 같은 식이 되며

$$\int_{\Omega} (\nabla^2\phi)\omega d\Omega = \int_{\Gamma_2} (q-\bar{q})\omega d\Gamma - \int_{\Gamma_1} (\phi-\bar{\phi}) \frac{\partial\omega}{\partial n} d\Gamma \dots\dots\dots (5)$$

- Ω : 계산 영역
- Γ_1 : Dirichlet 경계
- Γ_2 : Neumann 경계
- ϕ : 포텐셜의 근사해
- $\bar{\phi}$: 포텐셜의 정해

q : 포텐셜 미분값의 근사해

\bar{q} : 포텐셜 미분값의 정해

이 식을 2회 부분 적분한 후 주어진 영역내에 임의의 경계 절점에 점 전위원이 있는 경우 윗식은 다음식으로 표현되며 경계 요소법의 기초식이 된다.

$$\frac{1}{2}\phi = - \int_{r_2} \bar{q}\omega d\Gamma - \int_{r_1} q\omega d\Gamma + \int_{r_2} \phi \frac{\partial \omega}{\partial n} d\Gamma + \int_{r_1} \phi \frac{\partial \omega}{\partial n} d\Gamma \dots\dots\dots (6)$$

주어진 영역내의 전위 분포는 각각의 절점에서의 전위 영향의 합 형태가 되므로 경계의 각 절점에 대해 윗식을 풀면 각 절점에서 전위 또는 전위의 미분값을 구할 수 있게 된다. 전기도금의 수치모사는 일반 전기장의 문제를 접근하는 방법과는 달리 과전압이라는 변수를 고려해야하며 본 수치해석은 전극 전위가 아닌 평균 전류 밀도를 독립 변수로 하기 때문에 반복 계산법을 필요로 한다. 계산 알고리즘은 다음과 같다. 주어진 경계와 경계 조건하에서 경계 요소법의 기초식을 이용하여 평균 전류 밀도를 초기값으로 가정하고 분극 곡선을 이용한 직선식에 의해 과전압을 구하고 음극, 보조 전극, 양극의 전류 밀도를 구한다. 구한 전류 밀도를 다시 경계 조건으로 하여 전극면에서의 전극 표면 전압, 즉 용액 전위를 BEM법에 의해 구하고 용액 전위와 기존의 전류 밀도를 이용하여 각 전극에서의 금속 전위를 결정한다. 그리고 이 전위들과 용액 저항을 이용하여 다시 새로운 과전압을 구한다. 그리고 나서 처음으로 돌아가 이 과전압을 이용하여 각 전극에서의 국부 전류 밀도를 구한다. 이와 같은 반복 계산법으로 수렴되는 전류 밀도를 구할 수 있다. 음극 전류 밀도 분포의 균일성을 정량화하기 위해서 전극 중심의 국부 전류 밀도에 대한 각 전극 위치에서의 국부 전류 밀도비인 균일성인자를 사용하였다.

균일성 인자(Uniformity Factor)

$$= \frac{\text{각 전극 위치에 따른 국부 전류 밀도}}{\text{전극 중심의 국부 전류 밀도}}$$

이와같은 순환 알고리즘을 순서도로 나타내면 그림 1과 같다. 분극 과전압을 위한 자료는 분극 곡선을 직선화하여 이용하였으며 이는 분극 곡선이 전기 화학적인 반응 및 확산, 유동에 의한 효과를 포함하고 있기 때문이다. 또한 분극 곡선을 이용함으로써 유동 및 확산에 의한 효과를 고려한 3차 전류 밀도 분포를 구하지 않아도 전류 밀도 분포를 구할 수 있다는 잇점도 있다. 그러나 분극 곡선은

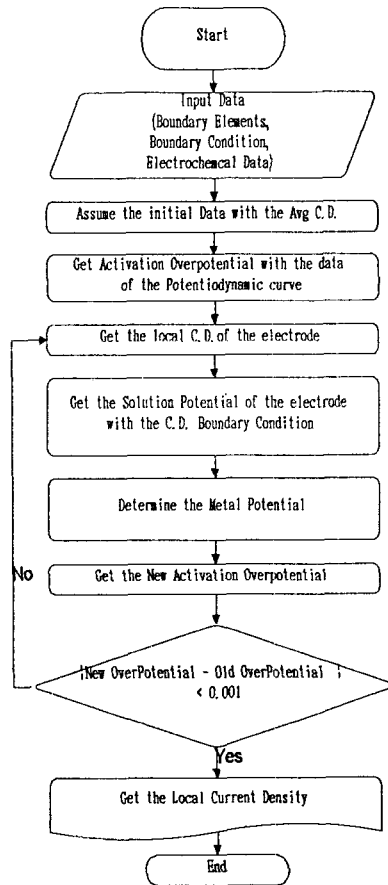


Fig. 1. Flow chart of Algorithm to get the current distribution.

일반적으로 선형적이 아니므로 관심 영역의 전류 밀도 구간에서의 직선화 내삽법을 적용하였다. 음극의 분극 기울기는 황산-황산구리 용액에서의 분극 곡선을 이용하였다. 패턴이 형성된 음극에 대해 패들 셀에서 분극 곡선을 그려보면 그림 2와 같으며 $5\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 15\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 영역에서의 분극 곡선을 직선으로 근사하여 수치 해석의 자료로 삼았다. 계산에 사용된 전해조의 구조는 그림 3과 같다. 전해조는 직사각형의 모양을 가지고 있으며 너비 124mm, 길이 30mm이다. 양극의 크기는 48mm이며 균일한 전류 밀도를 얻기 위해 패턴이 된 음극(13mm × 13mm) 주위에 보조전극을 위치시켰다. 패턴이 된 음극은 선폭 $200\mu\text{m}$ 선이 $200\mu\text{m}$ 의 간격으로 나란히 배열되어 있다(그림 3).

이때 보조 전극과 패턴이 된 음극은 전기적으로 연결되어 있는 상태로 실제 따로 보조 전극을 붙이는 수고를 할 필요가 없는 실제 상황을 모사하였

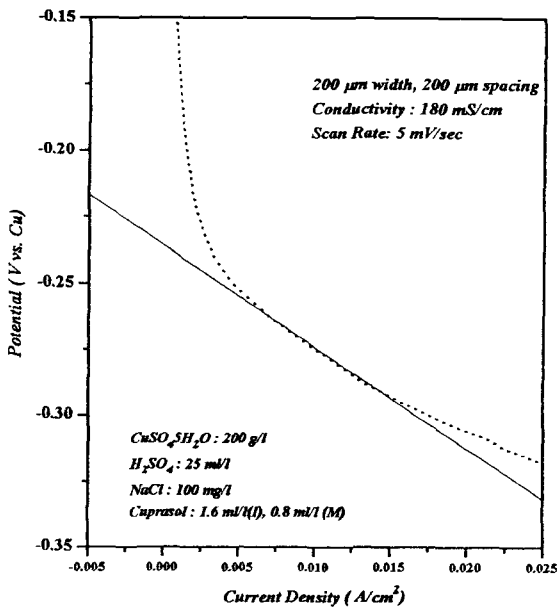


Fig. 2 Potentiodynamic Curve of Cu in the Acid-Sulfate Bath to extract the Polarization Parameter.

Dotted Line : Experimental
 Solid Line : Linear Fit
 Fitting Line : $-3.83i - 0.2358$

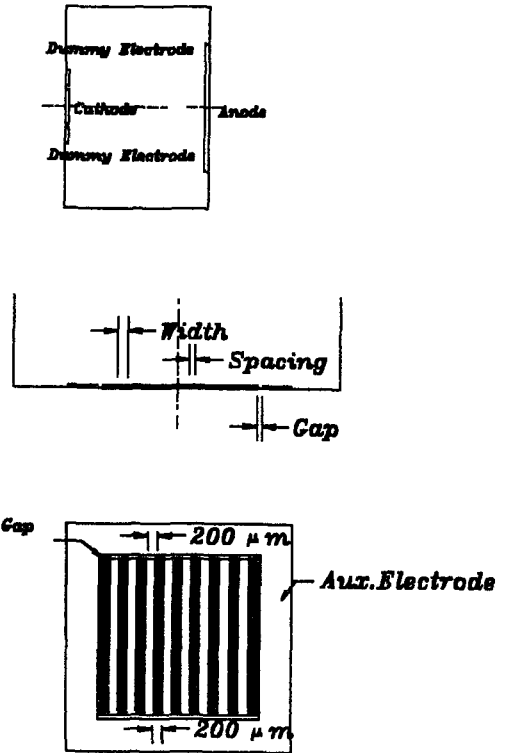


Fig. 3. Schematic Diagram of the cell to calculate the Current distributions.

다. 수치 해석과 실험에 사용된 보조 전극의 크기를 표 1에 나타내었으며 패턴이 된 음극과 보조 전극 사이인 Gap크기는 0.02cm로 고정하였다. 이때 용액의 전도도는 180mS/cm이다.

Table 1. Size of the Auxiliary Electrode to Calculate the Current Distributions with the Patterned Electrode

	Aux. Electrode
D1	0.01
D2	0.18
D3	0.30
D4	0.50
D5	0.70
D6	1.50

전류 밀도 분포는 보조 전극의 크기에 따라서 서로 다른 양상을 보인다. 이는 보조 전극이 패턴이 된 음극으로 흘러야 할 전류의 일부분을 흡수함으로써 그 크기에 따라 음극의 전류 밀도 분포가 달라지는 것이다. 또한 요소 스케일로도 전체 전극에 나타나는 현상과 마찬가지로 주위의 절연체로 흡수되어야 할 전류가 패턴이 형성된 전극, 특히 요소 전극의 가장자리로 흐르기 때문에 아래로 볼록한 전류 밀도 분포를 보인다¹¹⁾.

이에 대한 결과를 그림 4에 나타내었으며 그림 5는 보조 전극의 크기에 따른 이와 같은 전류 밀도 분포를 피팅하여 요소 스케일의 변화를 생략한 분포만을 나타내었다. x축은 전극의 중심(x=1)에서부터 전극 가장자리까지의 거리를 무차원화 한 것이며 y축은 균일성 인자이다. 보조 전극의 크기가 커짐에 따라 균일한 분포는 보이나 그 변화 정도는 점차 둔화된다. 보조 전극의 크기가 0.01cm일때 1.21로 불균일한 전류 밀도 분포를 보이며 보조 전극이 0.3cm로 그 크기가 증가함에 따라 1.03으로 균일한 전류 밀도 분포를 나타낸다. 그러나 그 이

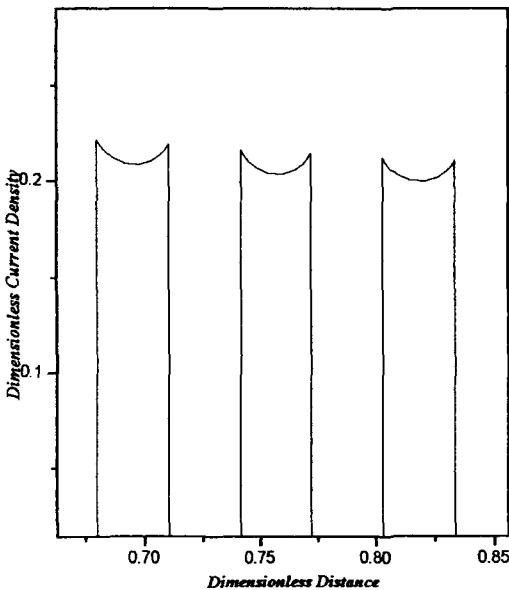


Fig. 4. Current Distribution of Feature Scale.

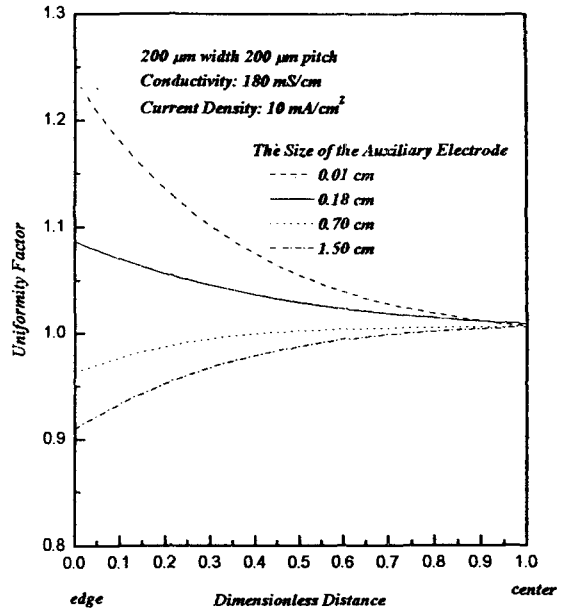


Fig. 5. Calculated Current Distribution of the Patterned Electrode as a function of the Auxiliary Electrode Size.

상의 보조 전극의 크기에서는 점차 음극의 가장자리의 전류 밀도가 감소하여 1.5cm인 경우에는 중심에 비해 가장자리의 전류 밀도가 10% 이상 감소하게 된다.

3. 실험 방법

전류 밀도 분포 측정을 위한 구리 도금의 씨앗층으로 사용한 음극은 Nelco Co.에서 생산되고 있는 10oz의 구리층이 laminated된 FR4기판을 사용하였다. 또한 원하는 패턴을 형성시키기 위해서 사용된 절연막은 DuPont Co.의 38 μ m 두께를 갖는 Dry Film(T-3615)을 사용하였다. 이때 Dry Film과 전착 구리와와의 떨어짐 방지와 구리 씨앗층과 전착 구리층의 접착력 증대를 위해 전처리를 표 2와 같이 하였다.

또한 도금은 황산-황산구리 용액을 이용하였으며 이때의 도금액의 조성은 표 3과 같다.

Table 2. Pretreatment Procedure when Electroplating Cu on Patterned Electrode

	Composition	Temperature and Time
1st Acid Clean	FRX 35ml/l	35 °C 5min
Soft Etching	H ₂ SO ₄ : 89.7ml/l H ₂ O ₂ : 50ml/l G13 : 5ml/l	25 °C 10sec
2nd Acid Clean	H ₂ SO ₄ : 100ml/l	25 °C 3~5min

Table 3. The Composition of Cu Bath

Cu Electroplating Solution Composition	
CuSO ₄ ·5H ₂ O	: 200 g / ℓ
H ₂ SO ₄	: 25 ml / ℓ (=180mS/cm)
NaCl	: 100 mg / ℓ
Cuprasol	: 1.6ml / ℓ (Initial)
	: 0.8 ml / ℓ (Maintenance)

유동은 패턴이 형성된 기판에 도금시 전류 밀도 분포에 상당한 영향을 주므로¹²⁾ 균일한 유동을 위해 구리 도금을 위한 전해조로는 직사각형의 패들 셀을 이용하였고 이는 그림 6와 같다.

Romankiw¹³⁻¹⁴⁾ 등에 의해 제작된 이 전해조는 여러 전자 소자를 만드는데 응용되고 있다. 서로 마주보는 삼각 프리즘의 쌍으로 구성된 패들은 음극 전면에 걸쳐 균일한 교반을 하여준다. 최근 두 논문에서는 패들 셀에 관해 기술하고 있다¹⁵⁻¹⁶⁾.

사용된 양극(48×48mm)은 함인동으로 패턴이 된 음극으로부터 30mm 떨어져 있다. 용액은 증류수 제조 장치로부터 제조된 증류수와 CuSO₄·5H₂O (동양 화학), H₂SO₄(덕산 약품 공업 주식회사), 첨가제로는 Cuprasol(Canning Co.)을 사용하였다. 용액 전도도는 ORION Co.의 전도도 측정기 (Model 126)를 사용하였다. 모든 실험에서 패들 속도는 96 cycle/min(32cm/sec)에서 도금하였다. 도금이 끝난 후 음극은 증류수로 깨끗이 세척한 후

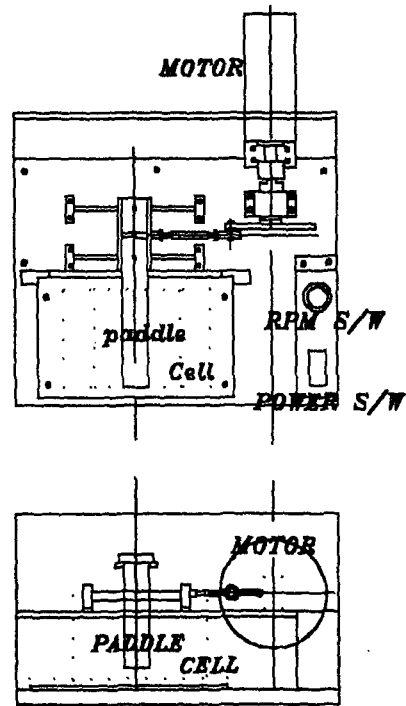


Fig. 6. The Schematic Diagram of the Paddle Cell.

압축 공기를 이용하여 남은 물기를 제거하였으며 Dry Film은 3 vol. percent NaOH 를 이용하여 제거하였다. 이때 Dry Film아래에 있던 구리층은 두께 측정을 위한 기준선으로 삼았으며 국부적인 도금 두께는 Tencor Instrument사의 α -Step 200 Profilometer를 이용하였다. 이때 샘플링 속도는 1sampling/m이다.

4. 실험 결과

전류 밀도 10mA/cm², 용액 전도도 180mS/cm인 경우 실험한 경우 데이터는 탐침법으로 측정된 요소의 최저값을 피팅하였다. 보조 전극의 크기에 따른 도금 두께 분포는 보조 전극이 0.01, 0.18, 0.3, 0.5, 0.7, 1.5cm로 증가함에 따라 전극 중심의 전류 밀도에 대한 전극 가장자리의 전류 밀도비는 1.20, 1.11, 1.01, 0.97, 0.94, 0.90이다. 이를 수치 해석의

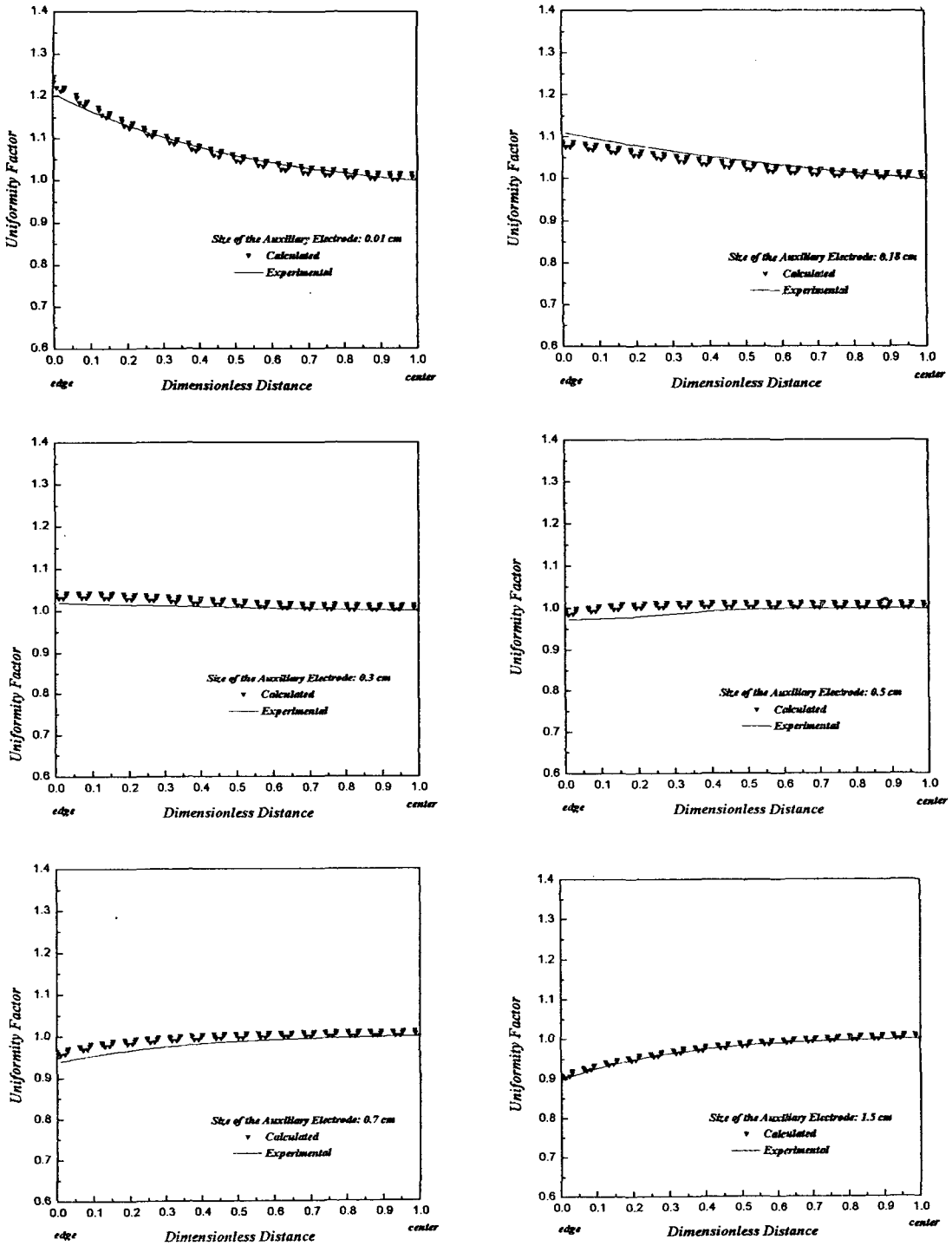


Fig. 7. Comparison of Uniformity Factor between the Current Distributions Predicted by BEM and the Experimental Measured Data.

결과와 비교해 보면 표 4와 같다.

보조 전극의 크기가 증가함에 따라 전극 가장자의 전류 밀도가 점차 감소하는 전류 밀도 분포의 양상은 수치해석의 결과로부터 예상할 수 있었던 결과이며 패턴이 형성되어 있지 않은 경우에 비해 작은 크기의 보조 전극으로도 같은 가시 면적(Superficial Area)의 전극에 균일한 도금을 할 수 있는 결과이다.

이는 도금이 되는 활성화 면적의 감소에 따른 총 전류량의 감소로 인한 결과이다.

보조 전극의 크기를 달리하며 전류 밀도 10mA/cm², 용액 전도도 180mS/cm에 대해 실험한 결과와 수치 해석 결과를 그림 7에 비교하였다.

그림에 나타나 있듯이 계산치와 실험치는 잘 일치하고 있다. 그림 8은 계산치와 실험치를 축으로 하여 나타난 전류 밀도비를 비교한 것으로 계산 결과의 타당성을 보이고 있다.

실험치와 계산치는 하나의 직선으로 표시할 수 있으며 이 직선의 기울기가 1.03으로 1.0에 가까운 값을 갖는다는 것은 패턴이 형성된 기판에 전기 도금시 전류 밀도 분포를 BEM법으로 예상할 수 있음을 의미한다. 이와 같은 수치 모사로 부터 전류 밀도 10mA/cm², 용액 전도도 180mS/cm, 가시 전극 크기 13×13mm, 활성화 전극 밀도(Active

Table 4. Comparison of uniformity factor at the edge of the electrode between the calculated and experimental data for the conductivity of 180 mS/cm and the current density of 10 mA/cm²

보조 전극의 크기 (cm)	계산결과	실험결과	오차율 (%)
0.01	1.21	1.20	0.74
0.18	1.07	1.11	3.14
0.30	1.02	1.01	1.06
0.50	0.98	0.97	1.29
0.70	0.95	0.94	1.82
1.50	0.90	0.90	0.06

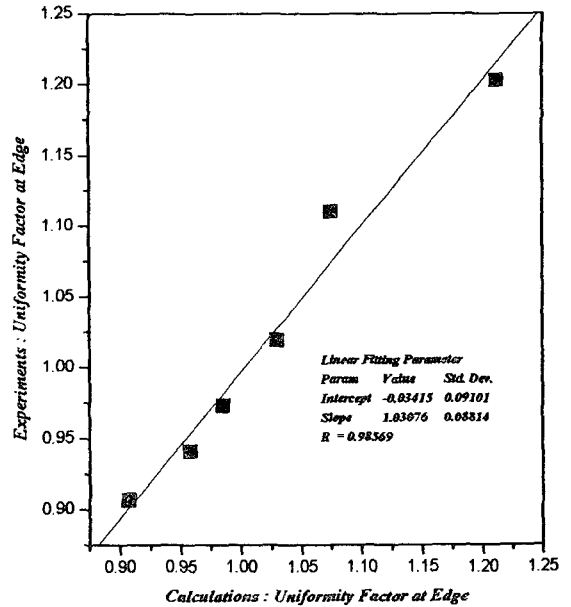


Fig. 8. Correlation of Uniformity Factor at Edge between predicted by BEM and the Experimentally Measured Data.

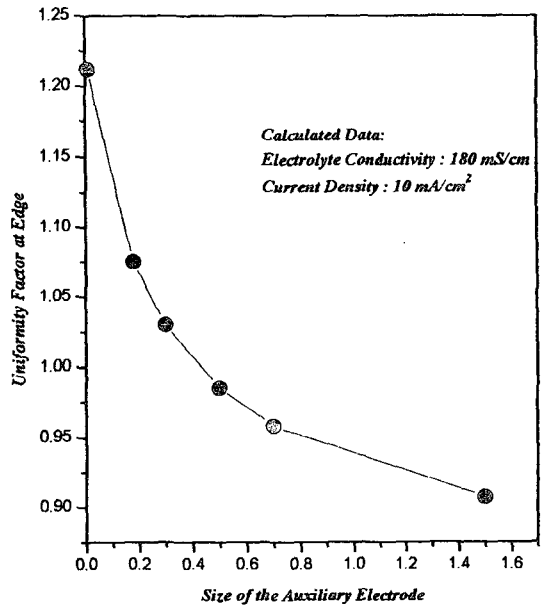


Fig. 9. The Uniformity Factor of Edge as a function of the Auxiliary Electrode Size.

Area Density) 0.5인 경우 가장 균일한 도금 두께 분포를 보이는 보조 전극의 크기는 그림 9과 같이 보조 전극의 크기와 전극 가장자리의 중심에 대한 두께비를 도시해 본 결과 0.4cm임을 알 수 있었다.

5. 결 론

일정 활성 전극 밀도(0.5)을 갖는 패턴된 음극에서의 전류 밀도 분포를 보조 전극의 크기에 따라 BEM을 이용하여 알아보았다.

균일한 전류 밀도 분포를 위한 전해조 및 패턴된 음극의 설계는 어느 하나로만 조절되는 것은 아니나 보조 전극의 크기가 커짐에 따라 전류 밀도 분포의 특성은 일반적으로 아래로 볼록한 분포에서 위로 볼록한 분포를 보인다. 전류 밀도 $10\text{mA}/\text{cm}^2$, 용액 전도도 $180\text{mS}/\text{cm}$, 가시 전극 크기 $13 \times 13\text{mm}$, 활성 전극 밀도 0.5인 경우 가장 균일한 도금 두께 분포를 보이는 보조 전극의 크기는 0.4cm이다. 수치해석과 동일한 조건에서 황산-황산 구리 용액을 이용하여 실험을 한 결과 분극 곡선을 이용한 BEM 수치해석의 결과와 정량적으로 잘 일치한다.

후 기

본 연구는 교육부 신소재분야 연구지원(S411-94)에 의해 이루어졌으며 패턴을 형성하는데 도움을 주신 충북전자 연구소 직원분들께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. R. R. Tummala, R. W. Keyes, W. D. Grobman, and S. Kapur : Microelectronics Packaging Handbook, Ban Nostrand Reinhold, New York, (1989) 673
2. L. T. Romankiw, and Tetsuya Osaka : The Electrochemical Society Inc., Penning, NJ, (1988) 525
3. L. T. Romankiw : Proceedings of the Symposium on Magnetic Materials, Processes, And Devices, L. T. Romankiw, and D. A. Herman, Jr. (ed), The Electrochemical Society, Inc., Pennings, N J, 90(8) (1990) 39
4. R. E. Acosta : Proceedings of the Symposium on Electrochemical Technology in Electronics, L. T. Romankiw and T. Osaka(ed), The Electrochemical Society, Inc., Pennings, N. J, 90(8) (1988) 257
5. S. Mehdizadeh, J. Dukovic, P. C. Andricacos, L. T. Romankiw, and H. y. Cheh : J. Electrochem. Soc., 137(1)(1990) 110
6. G. A. Prentice and C. W. Tobias : AIChE J., 28 (1982) 486
7. Richard alkire, Terry Bergh, and Robert L. Sani : J. Electrochem. Soc., 125(1978)1981
8. John Dukovic and Charles W. Tobias : J. Electrochem. Soc., 134 (1987) 331
9. N. G. Zamani, J. M. Chuang, and C. C Hsiung : Int. J. Numer. Methods Eng., 24 (1987) 1479
10. N. G. Koopman, T. C. Reiley, and. A. Totta : Microelectronics Packaging Handbook, Ban Nostrand Reinhold, New York, (1989) 361
11. S. Mehdizadeh, J. Dukovic, P. C. Andricacos, and L. T. Romankiw : J. Electrochem. Soc., 139(1) (1992) 78
12. 김남석, 강 탁, 윤일표, 박용수 : 한국 표면공학회지, 27(3) (1994) 158
13. J. V. Powers and L. T. Romankiw : Electroplating Cell Including Means to Agitate Electrolyte in Laminar Flow, U. S. Patent 3, 652, 442 (1972)

14. L. T. Romankiw, R. E. Acosta, and J. V. Powers : Extended Abstracts of the Powers : Extended Abstracts of the Electrochemical Society, 77(2) (1977) 761
15. D. T. Schwartz, B. G. Higgins, P. Stroeve, and D. Borowski : J. Electrochemical Soc., 134 (1987) 1639
16. D. E. Rice, D. Sundstrom, M. F. McEachern, L. A. Klumb, and b. Talbot : J. Electrochem. Soc., 135(1988) 2777