

# 무전해Ni도금에 의한 선택적 CONTACT HOLE 충전 ( Selective Contact Hole Filling by Electroless Ni Plating )

김영기 · 우찬희 · 박종완 · 이원해

한양대학교 공과대학 금속공학과

## 1. 초록

반도체 기억소자 contact hole의 선택적 충전의 최적 조건을 연구하기 위하여 무전해Ni도금방법을 채택하여 실리콘의 활성화와 선택적 도금의 공정조건이 Contact Hole 도금피막의 제반 특성에 미치는 영향을 조사하였다. p형 실리콘 (100) 소지 표면의 활성화 처리는 RCA처리에 의해 먼저 표면을 세척한 다음 온도, PdCl<sub>2</sub>농도, 시간, 교반의 영향을 조사하였다. 전처리의 최적조건은 70°C, 0.5M HF, 1mM PdCl<sub>2</sub>, 2mM EDTA, 90second이었다. 무전해도금은 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O를 DMAB를 환원제로 하여 온도, DMAB 농도, pH, 도금시간의 영향을 조사하였다. 무전해 도금 피막은 비교적 우수한 접촉저항을 나타냈다. 1μm의 도금막을 얻는 데 본 실험조건에서 DMAB의 농도가 8mM일 때 30분이 소요되었다. 도금막의 표면은 온도가 낮을수록 pH가 높을수록 평활하였고, 특히 온도 60°C와 pH6.8에서 가장 우수하였다. 미세경도는 600Hv 정도였으며, 결정립의 크기가 증가할수록 저항과 미세경도가 감소하였다.

The effect of activation and electroless nickel plating conditions on contact properties were 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 p-type Si(100) surface. The optimal activation condition obtained was 0.5M HF, 1mM PdCl<sub>2</sub>, 2mM EDTA, 70°C, 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 NiSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O, 0.11M Citrate, pH 6.8, 60°C, 30 minutes. The contact resistance of films was comparatively low. It took 30 minutes to obtain 1μm thick film with 8mM DMAB concentration. The film surface roughness was improved with increasing temperature and decreasing pH of the plating solution. The best quality of the film was obtained with the condition of temperature 60°C and pH 6.8. The micro-vickers hardness of film was about 600Hv and was decreased with increasing particle size of plating layer.

## 2. 실험 방법

Si wafer의 전처리는 RCA Process에 따라 ①10% 아세톤에서 충분한 시간동안 초음파 세척 ②1암모니아, 1과산화수소수, 5이온교환수에 70°C에서 10분간 알칼리세척 ③1염산, 1과산화수소수, 5이온교환수에 70°C에서 10분간 산세척 ④2% HF 용액에 1분간 자연산화막 제거 ⑤0.1 mol PdCl<sub>2</sub>, 0.2mol EDTA, 0.5 mol HF에 70°C에서 90초간 활성화 처리를 행하였다. 무전해 니켈도금 실험은 1.2.에서 설명한 방법으로 소지의 전처리를

끝낸 후 온도조절장치가 부착된 항온조 내의 250mL 유리비이커에서 행하였다. 본 실험의 온도는  $70 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 고정하였고 처리물량 (용액의 부피  $\text{cm}^3$ , 피도금체의 면적  $\text{cm}^2$ )은 40정도로 하였는데 이는 본 실험에서 따로 보충용액을 공급하지 않았기 때문에 도금층의 농도변화와 도금용액의 조성변화를 최대한으로 줄이기 위해서였다. 초기 pH는 6.8에서 하였으며 도금시간을 변화시켜 행하였다. 이렇게 준비한 시료를 DSC, SEM, TEM 등으로 분석하여 최적 조건을 구하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

현재 무전해도금은 전자산업에 있어서 전기 도체의 기능, 자기적 기능 및 기타 기능 소재의 제조기술로서 그 활용 범위가 넓어지고 있다<sup>1)2)</sup>. 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<sup>3)4)</sup>. 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 있으나<sup>5)6)</sup>, 증착시의 여러가지 어려움과 etch-back이 수반된다. 이러한 문제들에 대해서 Metallization 기술이 간단하고 우수한 성질의 도체를 얻기 위해서 선택적 무전해 방법을 연구하였기에 이르렀다. 반도체 기억소자 contact hole의 선택적 증진의 최적 조건을 연구하기 위하여 무전해Ni도금방법을 채택하여 실리콘의 활성화와 선택적 도금의 공정조건이 Contact Hole 도금피막의 제반 특성에 미치는 영향을 조사 무전해 도금은 선택성과 재현성이 우수하였다. p형 실리콘 (100) 소지 표면의 활성화 처리는 RCA처리에 의해 먼저 표면을 세척한 다음 온도,  $\text{PdCl}_2$ 농도, 시간, 교반의 영향을 조사한 결과 전처리의 최적조건은 초음파 교반 하에서  $70^\circ\text{C}$ , 0.5M HF, 1mM  $\text{PdCl}_2$ , 2mM EDTA, 90second이었다. 무전해도금은  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 DMAB를 환원제로 하여 온도, DMAB농도, pH, 도금시간의 영향을 조사한 결과 무전해 도금 피막은 비교적 우수한 접촉저항을 나타냈다. 이는 실리콘 표면과 도금막의 접촉 면적이 비교적 넓기 때문으로 생각된다.  $1\mu\text{m}$ 의 도금막을 얻는 데 본 실험 조건에서 DMAB의 농도가 8mM일 때 30분이 소요되었다. 따라서 비교적 짧은 시간내에 간단한 공정으로 선택적 증진을 할 수 있음을 알 수 있다. 도금막의 표면은 온도가 낮을수록 pH가 높을수록 평활하였고, 특히 온도  $60^\circ\text{C}$ 와 pH6.8에서 가장 우수하였다. 미세경도는 600Hv 정도였으며, 결정립의 크기가 증가할수록 저항과 미세경도가 감소하였다. 열처리에 의해 접촉저항이 감소하고 미세경도가 증가하였다.

### 4. 참고문헌

- 1) Kiyosh, Numazawa: 表面技術, vol. 42, No. 3, p. 297, 1991
- 2) Hideo Sawai: J. electrochem. soc., vol. 137, p. 3653, 1990
- 3) M. Lami and Y. Pauleau: J. electrochem. soc., vol. 135, p. 980, 1988
- 4) T. B. Gorkczyca, L. R. Douglas: J. electrochem. soc., vol. 136, p. 2365, 1989
- 5) R. J. Saia, B. GoroWitz: J. electrochem. soc., vol. 135, p. 936, 1988
- 6) Y. K. Fang, C. Y. Sun: J. electrochem. soc., vol. 138, p. 1720, 1991