

## MEMS 소자를 위한 무전해 니켈도금의 잔류응력과 인 농도 의존성

이 승환\*, 민 남기, 고 주열, 김 은석\*\*  
하와이 주립대, 고려대학교, 남기주대학교

### Residual Stresses and Phosphorous Concentration Dependence upon Electroless Nickel Process Conditions for MEMS

Seung Hwan Yi\*, Nam Ki Min, Ju Yeol Ko, Eun Sok Kim\*\*  
University of Hawaii\*, Korea University, University of Southern California\*\*

**Abstract** - In this paper, we tried to figure out the residual stress of Electroless Nickel (EN) films as a function of process conditions: bath temperatures, pH values, and hypophosphorous acid concentrations. The residual stresses of EN films were in the range of - 4 MPa to 250 MPa depending on process conditions and they were very sensitive to phosphorous concentration in EN film and also hypophosphorous acid concentrations in EN bath.

#### 1. 서론

MEMS의 구조 및 공정 설계 과정에서 저 잔류 응력을 가지며, 박막 제작이 용이할 뿐만 아니라 200 °C 이하의 저온 공정이 가능한 구조적 물질이 요구되었다. 또한 MEMS의 구조체로 사용될 이 물질은 HF 및 KOH 용액 내에서의 강한 내화학적 특성을 수반하여야 한다는 제약을 갖고 있었다. 이러한 목적에 합당한 구조적 물질을 MEMS에 응용하기 위해 전해 도금 (Electroplating) 및 무전해 도금 (Electroless Plating)에 대해 기초 조사를 하였다.

전해 및 무전해 도금 방법에 의한 박막은 기본적으로 금속이기 때문에 고 강성을 지니며, 두 공정 모두 100 °C 이하의 저온에서 박막의 제작이 가능하다. 그러나 무전해 도금의 경우 전해 도금에 비해 다음과 같은 특징을 지니고 있다. 첫째 전해 도금의 경우 외부에서 일정한 전압을 기판에 인가해 박막을 퇴적시키기 때문에 전도체가 필요하나, 무전해 도금의 경우 외부인가 전압이 필요하지 않으며, 둘째 무전해 도금은 플라스틱과 같은 절연체 표면에도 일정한 전 처리 과정을 거치면 도금이 가능하고, 셋째 무전해 도금은 도금 용액과 금속 표면에서의 autocatalytic 반응에 의한 박막 퇴적 방법이기 때문에 전해도금보다 단차 피복성 (step coverage)이 좋다는 장점을 지니고 있다. 따라서 본 연구에서는 무전해 도금 (Electroless plating) 방법을 선택하였으며, 니켈은 HF 용액 내에서 강한 내화학적 특성을 갖고 있기에 무전해 니켈 도금 (Electroless Nickel Deposition)을 MEMS 제작에 응용하고자 하였다.

END 방법이 발견된 후 이는 전자 산업의 각 방면에 다양하게 응용이 되고 있는데, 예를 들어 IC 회로의 interconnection (1), tweezer와 같은 MEMS 제작 (2), 소자와 PCB 기판의 접합을 위한 bonding pads (3) 에의 응용을 들 수 있다. 대부분의 경우 EN 박막은 알루미늄을 기본 물질

로 사용하고 있으나, 알루미늄 표면에서는 자발적인 END 이 일어나지 않기 때문에 Pd (4), Zn (5), 니켈 침투법 및 direct nickel deposition (6) 방법을 이용하여 전 처리를 한 후 END을 수행하고 있다.

그러나 알루미늄 seed 층을 Pd 전 처리법에 의해 활성화 시킨 후 END을 하는 경우 노출된 실리콘 표면 및 실리콘 과잉 저 스트레스 질화막의 표면 모두 니켈이 도금된 것을 실험적으로 확인 할 수 있었으며, Bondal 공정이 알려진 아연 처리법은 용액 자체가 강 알칼리성 (12 < pH < 13)이기 때문에 MEMS용 mold로 이용하고자 하는 Photoreist를 용해시키는 단점을 갖고 있다 두 경우 모두 본 연구의 목적에 미흡한 점을 갖고 있었으며, 이를 보완 극복할 목적으로 EN 용액 내에서 자발적인 반응을 하는 Ni/Cr 층을 이용한 END을 시도하였다.

그러나 공정 조건에 따른 EN 박막의 잔류응력 및 이에 따른 박막의 구조적 특성 변화에 대한 연구 결과는 미미하였다. 따라서 본 연구에서는 MEMS에의 응용을 위하여 EN 반응조의 온도, pH 및 hypophosphorous acid 농도 변화에 따른 잔류 응력 및 박막 필름의 구조적 상관성에 대해서 살펴보았다.

#### 2. 실험 및 측정

##### 2.1 시료 제작

공정 조건에 따른 잔류 응력 및 구조적 특성을 분석하기 위해 4 인치 p-type (100) 실리콘 웨이퍼를 사용하였으며, 전세척 후 bulge 시험용 다이어프램으로는 공정온도 835 °C, 가스비 SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: NH<sub>3</sub>: N<sub>2</sub> = 70:16:0.04 에서 0.6 μm 의 저 스트레스 질화막을 LPCVD법에 의해 퇴적하였다. 질화막 퇴적 후 Ni/Cr seed 층은 (0.1 μm Ni, 500 Å Cr) thermal evaporator를 이용하여 증착하였으며, 제작된 시료는 다음과 같은 단계를 통하여 제작되었다. 1) Ni/Cr 및 이면 질화막의 패터닝, 2) 전면 Ni/Cr의 부분 식각 및 실리콘 이방성 식각을 위한 이면 질화막 RIE, 3) END 후 Ni/Cr/SiN 박막만을 갖는 다이어프램을 얻기 위해 전면의 부분적 PR 도포 4) 공정 조건에 따른 END, 이때 EN 박막의 두께는 퇴적시간을 조절하여 약 6 μm 두께의 박막을 확보하였다. 5) 전면 EN 박막을 KOH용액으로부터 보호하고, 실리콘 이방성 식각 기구물에 부착하기 위해 실리콘 웨이퍼 가장자리에 PDMS (Poly-Di-Methyl Silicon) 의 도포

및 80 °C에서 30 분간 경화 (7), 6) KOH 용액내에서 IR lamp를 이용한 실리콘 이방성 식각, 7) 마지막 공정으로 웨이퍼의 세척 및 칩 절단과정을 통하여 시료크기 10 x 20 mm의 bulge 시험 시료를 얻을 수 있었고, 이때 다이어프램의 크기는 2 x 12 mm 였다.

본 시험을 통하여 사용된 END 용액은 1) 장기간 안정성, 2) END시의 침전을 방지등의 화학적 안정성을 고려하여 NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O 15.7 g/liter, Ni acetate 4.3 g/liter, succinic acid 11.7 g/liter, 및 50 % H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> 15 g/liter등이 함유된 용액을 사용하였다 (1). 이때 용액의 pH는 NH<sub>4</sub>OH와 pH 미터를 이용하여 조절하였으며, 공정조건에 따른 잔류 응력을 살펴보기 위해 반응조의 온도는 60°C에서 80°C, pH 값은 4.0에서 5.0, hypophosphorous acid 농도는 10 g/liter에서 20 g/liter로 변화시켰다.

## 2.2 잔류 응력의 측정 및 구조 분석

END 후 전면의 PR을 제거한 후 alpha step-200을 이용하여 퇴적된 EN 박막의 두께를 측정하였으며, 잔류 응력은 자체 제작한 Bulge test 시스템을 이용하여 측정하였다 (8). Bulge test 시스템의 구성은 그림 1과 같으며, 세가지 부속 시스템으로 구성되어 있다. 첫째 다이어프램의 변위 (± 40 μm)를 정확히 측정하기 위한 LDDM (Laser Doppler Displacement Meter)와 CCD-monitor, 둘째 공압을 제공하기 위한 linear actuator와 시료에 인가된 압력을 측정하기 위한 차압 센서, 셋째 공압을 제어하고, 인가 압력을 측정하기 위한 driver/Indexer와 A/D converter 및 data acquisition 카드, 각 자료를 계산하기 위한 컴퓨터 시스템 등을 들 수 있다.

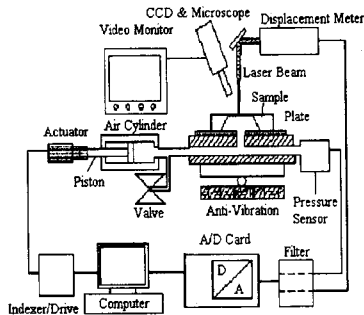


Fig. 1. 잔류 응력 측정을 위한 Bulge test system

직사각형 시료의 경우 잔류 응력은 아래 제시한 인가 압력 (P)과 변위(h) 관계식을 이용하여 계산할 수 있다.

$$\frac{P \cdot a^2}{2 \cdot h \cdot t_s} = \sigma_s + \frac{2 \cdot E}{3 \cdot (1 - \nu^2)} \cdot \frac{h^2}{a^2} \quad [1]$$

$\sigma_s$ : 전체 박막의 잔류 응력

$t_s$ : 전체 박막의 두께

E: 박막의 Young's modulus,  $\nu$ : Poissons ratio

a: 다이어프램의 반폭 (half width)

식 [1]은 단일막 뿐만 아니라 몇 개의 층으로 이루어진 다층 박막에도 적용할 수 있으며, 이때 도출하고자 하는 막의 잔류 응력은 아래의 식 [2]를 이용하여 얻을 수 있다 (9).

$$\sigma_o = \frac{t_s \cdot \sigma_s - t_c \cdot \sigma_c}{t_o} \quad [2]$$

$t_c$ : 다층박막의 두께

$t_o = t_s - t_c$  (산출하고자 하는 박막의 두께)

$\sigma_c$ : 측정 대상 박막을 제외한 다층막의 잔류 응력

잔류 응력과 인 농도의 상관성을 살펴보기 위해서 EN 박막내의 인 농도는 Energy Dispersive Spectroscopy (EDS) 시스템을 이용하여 측정하였으며, 이때 X선의 가속 전압은 40 keV 였으며, X선의 투과 깊이는 약 1.36 μm로 계산되었다 (10). 공정 조건에 따른 EN 박막내의 결정 방향성은 XRD 분석을 통하여 살펴보았으며, 측정에 의해 도출된 d-space와 JCPDS 데이터 베이스의 값과 비교 검토함으로써 결정 방향을 확인하였다.

## 3. 결과 및 검토

웨이퍼간 질화막의 잔류 응력은 다소 변화가 있었으나 약 40 MPa 였으며, Ni/Cr seed 층의 잔류 응력은 약 600 MPa임을 알 수 있었다.

EN 박막의 퇴적율은 60 °C에서 1.4 μm/h에서 90 °C에서 약 18.7 μm/h로 온도를 증가시킴에 따라 증가하였다. 그러나 반응조의 온도가 90 °C인 경우 결정입계를 따라 미소 균열이 발생됨을 확인할 수 있었으며, 이에 따라 본 실험의 최대 온도는 80 °C로 고정하였다. 반응조 온도에 따른 EN 박막의 잔류 응력은 그림 2와 같으며, 온도에 따른 잔류 응력은 각각 134 MPa, 200 MPa, 및 73 MPa로 각 온도에서 퇴적된 EN 박막은 인장 응력을 받고 있음을 알 수 있으며, EN 박막내의 인 농도는 11.39 %, 10.52 %, 및 9.87 %로 측정되었다.

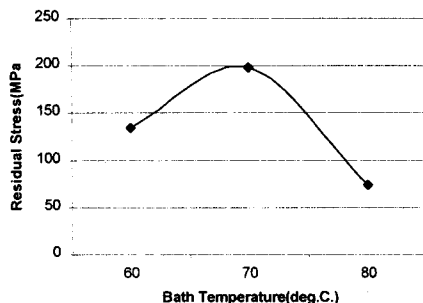


그림 2. 반응조 온도에 따른 EN박막의 잔류 응력 (pH = 4.5, H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> = 15 g/liter)

한편 반응조 온도를 증가시킴에 따라 Ni(111) 결정면의 피크는 상대적으로 증가하였다.

반응조 온도 80 °C, H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> 를 15 g/liter 첨가한 후 pH 를 변화시켰을 때 EN 박막의 퇴적율은 3.5 μm/h에서 6.7

$\mu\text{m/h}$ 로 증가하였으며, 이때 잔류 응력은 그림 3에 나타난 바와 같이 13 MPa에서 174 MPa로 증가하는 양상을 나타내었다.

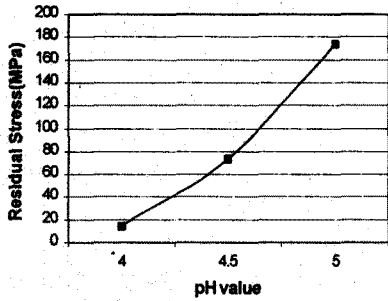


그림 3. pH 변화에 따른 EN 박막의 잔류 응력 (80 °C,  $\text{H}_3\text{PO}_2 = 15 \text{ g/liter}$ )

한편 EN 박막내의 인 농도는 pH 값을 증가시키기에 따라 10.78 %에서 4.52 %로 감소하였는데, 이는 M.Bayes 등이 제시한 결과 (11)와 유사한 양상을 나타내었다. 한편 N.M. Martyak는 임계점을 중심으로 인 농도의 증가에 따라 lattice parameter도 증감함을 제시하였는데(12), 이는 인 함유량에 따라 결정의 확대와 축소를 의미한다. 따라서 이를 바탕으로 pH 변화에 따른 잔류 응력의 상태를 살펴보면, 인 함유량의 증가에 따른 lattice parameter의 증가로 잔류 응력은 보다 압축 응력 방향으로 변화될 것임을 예측할 수 있으며, 이는 본 실험을 통하여 확인할 수 있었다. 또한 pH 값이 증가함에 따라 nickel (111) 결정화가 증대됨을 XRD 분석으로부터 확인할 수 있었다.

따라서 EN 박막 퇴적시 pH 값의 변화는 인 농도 및 결정 방향성을 좌우하는 인자임을 확인할 수 있었다.

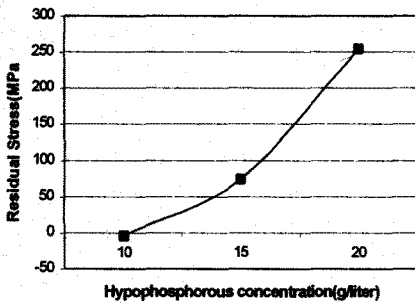


그림 4.  $\text{H}_3\text{PO}_2$  농도에 따른 EN 박막의 잔류 응력 (80 °C, pH = 4.5)

한편 hypophosphorous acid 농도를 변화시키기에 따라 EN 박막의 퇴적율은 4.6  $\mu\text{m/h}$ 에서 6.7  $\mu\text{m/h}$ 로 증가하였으며, 인 농도는 각각 8.23 %, 9.87 %, 및 8.27 %로 큰 변화는 없었다. 그림 4는 hypophosphorous acid 농도에 따른 잔류 응력의 변화를 나타낸 것으로  $\text{H}_3\text{PO}_2$  농도가 10 g/liter인 경우 잔류 응력은 -4 MPa로 압축 응력 상태에 있음을 확인할 수 있었고,  $\text{H}_3\text{PO}_2$  농도가 증가함에 따라 잔류 응력

은 압축 응력에서 인장으로 변화되어 20 g/liter로  $\text{H}_3\text{PO}_2$  농도를 증가시킨 경우 잔류 응력은 약 250 MPa를 나타내었다.

한편 XRD 분석결과  $\text{H}_3\text{PO}_2$  농도의 변화에 따라 큰 변화는 볼 수 없었다.

#### 4. 결론

무전해 니켈 박막의 특성을 이해하고, 공정을 최적화하기 위해 온도, pH, 및  $[\text{H}_3\text{PO}_2]$  농도를 변화시켜 가며 bulge test 시료를 제작한 후 잔류 응력, EDS 및 XRD 분석을 수행하였다. EN 박막내에서 인 농도는 pH와 역비례하는 관계가 있음을 알 수 있었다. 즉 pH를 증가시키기에 따라 인 농도는 감소하였으며, 니켈의 결정화는 인 농도가 감소함에 따라 증가하는 양상을 나타내었다. Bulge 시험결과 잔류 응력은 모든 공정 조건에 민감함을 알 수 있었다. 비록 공정 조건에 따른 잔류 응력의 전체적인 변화양상을 설명할 수 없었으나, 니켈 결정내에서 인이 격자 상수를 변화시킨다는 결과를 바탕으로 니켈에 함유된 인 농도가 증가함에 따라 EN 필름을 보다 압축 응력을 갖게 됨을 제안할 수 있었다. 본 실험을 통해 저 잔류응력을 지닌 EN 박막을 확보할 수 있었으나, MEMS 구조체에 이용하기 위해서는 HF 내에서의 화학적 내성 및 Ni seed 층과 EN 박막의 adhesion에 대한 보다 많은 연구가 병행되어야 한다.

#### ACKNOWLEDGMENTS

This paper is based upon work supported by Naval EOD Technology Division under contract N00174-98-K-0016.

#### REFERENCES

1. Andre M.T. et al., *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2221 (1993)
2. Chris G.Keller, *Transducer 95Euroensors X*, **2**, 376 (1995)
3. S. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2870 (1999)
4. Andre van der Putten, *J. Electrochemical Soc.*, **140**, 2229 (1993)
5. R. Leloup, *British Pat.* 1,007,252 (1962)
6. H. Watanabe, *J. Electrochemical Soc.*, **144**, 471 (1997)
7. J.Brugger et al., *Transducers '97*, **1**, 711 (1997)
8. H.Keiner, F.J.von Preissig, et al., *Thin Films-Stress and Mechanical Properties VII*, **505**, p.229, The Material Research Society Symposium Proceedings, Warrendale, PA (1998)
9. O.Tabata et al., *Sensors and Actuators*, **20**, 135 (1989)
10. K. Kanaya, *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, **5**, 43 (1972)
11. M. Bayes et al., *Trans. Inst. Metal Finish.*, **71(2)**, 62 (1993)
12. N.M.Martyark et al., *Plating and surface finishing*, **80** (June), 61 (1993)