[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 15, No. 9 (2005)

무전해 도금법으로 제조된 Ni-B 확산 방지막의 Cu 확산 거동

최재웅† · 황길호 · 한원규 · 이완희 · 강성군
한양대학교 재료공학부

Cu Diffusion Behavior of Ni-B Diffusion Barrier Fabricated by Electroless Deposition

Jae Woong Choi†, Gil Ho Hwang, Won Kyu Han, Wan Hee Lee and Sung Goon Kang
Div. of Materials Science and Engineering, Hanyang Univ., Seoul, Korea, 133-791

(2005년 7월 8일 받음, 2005년 8월 26일 최종수정본 받음)

Abstract Thin Ni-B layer, 1 μm thick, was electrolessly deposited on Cu electrode fabricated by electro-deposition. The purpose of the layer is to encapsulate Cu electrodes for preventing Cu oxidation and to serve as a diffusion barrier. The layers were annealed at 580°C with and without pre-annealing at 300°C for 30minutes. In the layer with pre-annealing, the amount of Cu diffusion was lower about 5 times than the layer without pre-annealing. The difference in Cu concentration may be attributed to Ni_3B formationn prior to Cu diffusion. However, the difference in Cu concentration decreased during the annealing time of 5 h due to the grain growth of Ni.

Key words Ni_3B, electroless Ni-B deposition, HR-XRD, diffusion barrier.

1. 서 론

교류형 플라즈마 디스플레이(AC PDP)는 대면적화가 가능하고 시야각이 넓으며 full color 및 고해상도 구현 등의 장점을 지니고 있는 차세대 평판 디스플레이이다.[1-4] Fig. 1에서 보는 바와 같이,[5] AC PDP에서 버스 전극은 가스 방전에 사용되며 투명유전체로 둘러 싸여 있다. 일반적으로 버스 전극은 스크린 프린팅법, 스퍼터링법 및 감광성 페이스트법 등을 통해 제조되고 있다.[6] 그러나 이러한 제조 방식은 높은 전기저항, 내부응력, 불순물의 잔류 및 고온 소성 공정 등 여러 가지 극복되어야 할 문제점을 지니고 있다. 버스 전극의 높은 전기 저항과 미세 배선화의 관계 등의 문제점은 구동 전압 및 소비 전력을 높이게 되어 대면적화와 HD급의 고해상도의 PDP 구현을 어렵게 한다.

전기도금법은 버스 전극을 형성시킬 수 있는 대체 제조 방법으로 적절할 것으로 판단되며, Cu 전기도금은 낮은 비저항(<2 $\mu\Omega$cm), 잔류응력, 잔류 불순물 및 저비용화가 가능하여 전자 소자의 배선 재료로 많은 연구가 수행되고 있다.[7-11]

전기도금법을 통해 버스 전극을 형성할 때, 50 μm 이하의 미세 패턴화가 가능하고 낮은 잔류응력으로 인해 버스 전극의 두께 증가를 통한 저저항화가 가능하다는 장점이 있다. 기존의 연구에서[12] Cu 전극의 두께를 2~10 μm로 변화시키며 전기저항을 측정한 결과, 두께 증가에 따라 전기저항의 직선적인 감소를 관찰할 수 있었다. 또한 열처리시 전기저항을 증가시키는 요소중의 하나인 결정립계의 감소로 인한 전기저항의 감소도 관찰할 수 있었다.

일반적으로 위에서 설명된 여러 방법으로 버스 전극을 형성시키고 스크린 프린팅법을 이용하여 투명유전체를 버스 전극 위에 도포한 후, 약 580°C에서 20분간 소성 공정 과정을 거치게 된다. 그런데, 소성 공정 과정중, 빠른 확산 속도를 가진 Cu는 투명유전체로 확산하여 투명유전체의 오염 물질로 작용하여 PDP의 해상도를 저해시키는 결과를 초래하게 된다.

그리고 우수한 전기전도도, electromigration 저항성 등을 갖는 Cu는 전자 소자의 배선 재료로써 Al을 대체하고 있는 실정이나 전자 소자 제조 공정 중 고온에 노출되었을 때, SiO_2로 확산하여 Si의 전기적 특성을 저하시키는 단점을 가지고 있다.[13,14] 그러므로 투명유전체와 SiO_2로의 확산을 효과적으로 방지할 수 있는 적절한 확산방지막의 적용이 필수적이라 할 수 있다. 또한 저저항화를 위해 두께가 증가된 버스 전극의 전극 전면에 균일한 두께로 확산방지막을 형성시킬 수 있는 공정이 필요하게 된다.

무전해 도금은 외부의 전원 공급 없이 여러 화학반

†E-Mail : jwchoi1023@ihanyang.ac.kr

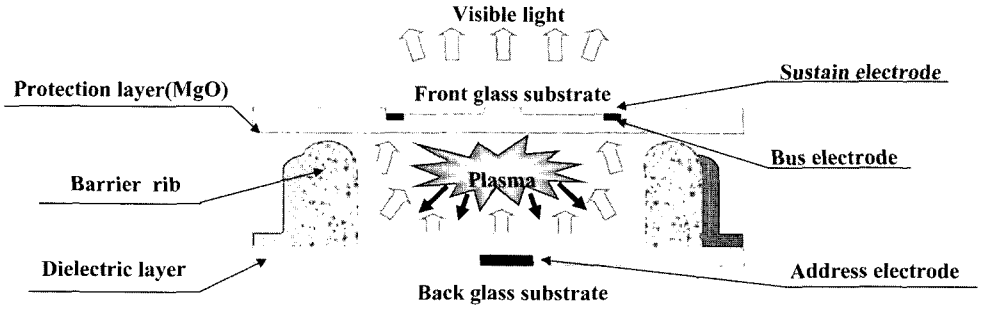

Fig. 1. Schematic of AC plasma display panel.

응을 통해 도금막을 형성시킬 수 있는 표면처리 방식이다. 도금액내의 금속 이온을 환원시키는데 소모되는 전자는 환원제의 산화 반응을 통해 아래식과 같이 공급된다.[15]

$$Me^{n+} + Red_1 \rightarrow Me + Ox_1$$

본 연구에서는 30 μm 폭, 10 μm 두께를 갖는 Cu 버스 전극을 UV lithography와 전기도금법을 통해 제조하였으며, 무전해 Ni-B 도금을 이용하여 Cu 버스 전극 둘레에 1 μm 두께로 확산방지막을 형성시켰다. 그 뒤 무전해 Ni-B 도금의 Cu에 대한 확산방지 특성을 유전체 소성 온도인 580°C에서의 열처리를 통해 조사하였다. 이 때 Ni_3B 결정화 온도인 300°C에서 pre-annealing을 실시하여 pre-annealing이 Cu 확산에 미치는 영향을 조사하였다. 열처리에 따른 Ni-B의 미세 구조 변화는 Ni-B 분말을 제조하여 수행하였다.

2. 실험 방법

본 연구의 전체적인 실험 순서는 Fig. 2에 나타내었다. Cu 전극을 형성시키기 위한 기판은 70×70×1.1(mm) 사이즈의 글라스를 이용하였다. DC magnetron sputter를 이용하여 글라스 표면에 밀착력 향상을 위한 박막으로 Cr layer 1000Å, 전기도금을 위한 전도성 박막으로 Cu layer 1000Å을 형성시켰다. 이 때 박막 형성은 base pressure 5×10^{-6}Torr, working pressure 7.8×10^{-3}Ar Torr에서 실시되었다. 박막 형성이 완료된 글라스 기판위에 AZ4620 (Clariant, USA) positive photoresist를 스핀코팅을 통해 약 11 μm 두께로 균일하게 도포 후, 100°C의 hot plate 위에서 경화되었다. 그 뒤 hard contact 방식의 UV lithography를 통해 감광 후, 400K(Clariant, USA)를 이용하여 현상되었다. 그 뒤 기판은 초순수로 세척 후 질소를 통해 건조되었다. 전극 형성을 위한 Cu 전기도금은 90 g/L의 $CuSO_4 \cdot H_2O$와 90 g/L H_2SO_4 용액에서 이루어졌다. 전극 형성 후 아세톤을 이용하여 잔류 photo resist를 제거한 후 Cu의 확산 방지막으로 적용될 무전해 Ni-B 도금을 실시하였다. 무전해 Ni-B 도금은 0.1M Nickel sulphate($NiSO_4 \cdot 6H_2O$), 0.1M DMAB($(CH_3)_2NH \cdot BH_3$), 0.1M Sodium citrate($HOC(CO_2Na)(CH_2CO_2Na) \cdot 2H_2O$)와 12 ppm의 Lead nitrate($Pb(NO_3)$)로 이루어진 용

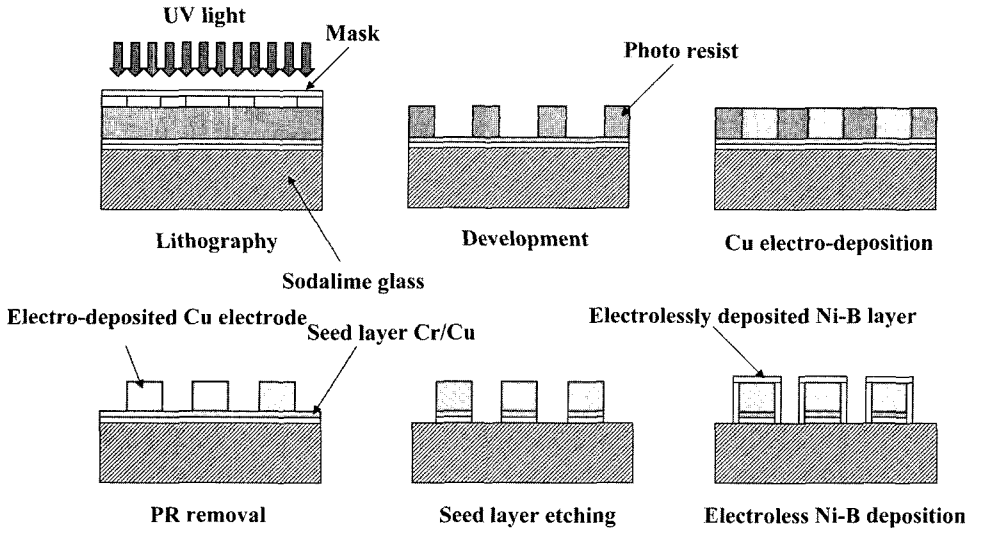

Fig. 2. Experimental procedure in this study.

액에서 행하여졌다. 이 때 무전해 Ni-B 도금액은 60°C로 유지되었으며, 도금층의 두께는 1 μm로 조절하였다. 무전해 Ni-B 도금을 통해 형성된 층은 DSC(Differential Scanning Calorimeter) 분석시 약 300°C 부근에서 발열반응이 관찰되었으며, 이 때 Ni_3B가 형성되는 것으로 알려져 있다.[16,17] 이 때 형성되는 Ni_3B가 Cu의 확산 방지에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 소성온도인 580°C에서 열처리 전에 300°C에서 pre-annealing을 실시하여 pre-annealing이 이루어지지 않은 경우와 비교되었으며, pre-annealing을 통해 Ni_3B를 형성시킨 경우가 약 5배 더 우수한 Cu 확산 방지 특성이 있음을 논문을 통해 이미 보고하였다.[12] 그러나 580°C에서 열처리 시간이 5시간에 이르러 이러한 pre-annealing 효과가 감소되는 결과를 관찰할 수 있었으며 이의 조사를 위해 Ni-B 분말이 이용되었다. 경면화된 스테인레스 스틸 표면에 무전해 Ni-B 도금층을 형성시킨 후, 표면을 긁어서 Ni-B 분말을 얻었다. 이 Ni-B 분말은 무전해 도금시와 동일한 60°C의 도금액에서 Ni-B의 성장을 위한 seed로 이용되었다. 도금액내에서 seed Ni-B를 이용한 Ni-B의 환원 반응이 완료된 후, Ni-B 분말을 용액내에 침전시킨 후 에탄올과 증류수를 이용하여 수차례 세척하였고 거름종이를 이용하여 걸러진 후 상온에서 건조되었다. 수거된 Ni-B 분말을 이용하여 DSC 분석과 in-situ 고온 XRD(High Temperature X-ray Diffractometer) 분석이 이루어졌으며, Ni-B 확산 방지막이 형성된 Cu 전극이 열처리되었던 동일한 조건에서 열처리되어 HR-XRD(High Resolution XRD)를 통한 미세 구조 분석 및 Ni_3B의 정량분석이 이루어졌다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 전기도금법을 이용하여 제조된 Cu 전극을 SEM을 이용하여 관찰한 결과이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이, 30 μm 폭과 10 μm 두께를 갖는 전극이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 전기도금법으로 전극을 형성시킬 때의 장점은 다른 전극 제조 방법에 비해 현저히 낮은 잔류응력으로 인하여 전기저항 감소를 위해 전극 두께를 증가시키는 것이 가능하다는 것이다. Cu 전극의 두께를 2~10 μm로 증가시키며 전기저항을 측정한 결과, 두께 증가에 따라 직선적으로 감소하였으며, 580°C에서 30분간의 열처리를 통해 약 30%의 전기저항값이 감소하였음을 논문을 통해 이미 보고하였다.[12] Fig. 4는 전기도금을 통해 형성된 Cu 전극 표면에 1 μm 두께로 무전해 Ni-B 도금을 실시한 후 관찰한 단면 SEM/EDS 결과이다. SEM/EDS를 통해 Ni이 Cu 전면에 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있었으나, B의 분포는 확인할 수 없었다. Fig. 5는 전기도금을 통해 제조된 Cu 전극 표면에 무전해 Ni-B 확산 방지막을 형성시킨 뒤 측정된 AES depth profile과 300°C에서 pre-annealing이 이루어진 후 측정된 AES depth profile 결과이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 Ni-B 확산 방지막 전체에 Ni과 B이 균일하게 분포하고 있음을 관찰할 수 있었으며 Ni과 B의 화학적 조성 비율이 약 7:3임을 알 수 있었다. 300°C에서의 pre-annealing후에는 Ni-B와 Cu의 계면이 상호 확산으로 인하여 미소하게 넓어졌음을 관찰할 수 있었으나, Ni과 B의 분포는 확산 방지막 전체에 균일하였으며, 화학적 조성도 변화 없었음을 알 수 있었다.

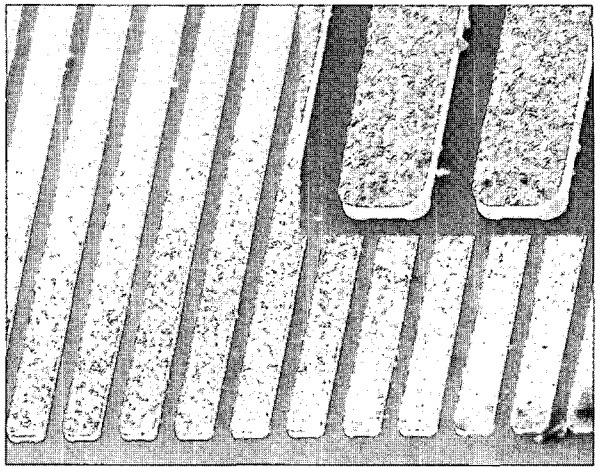

Fig. 3. Cu electrodes fabricated by through-mask Cu electrodeposition.

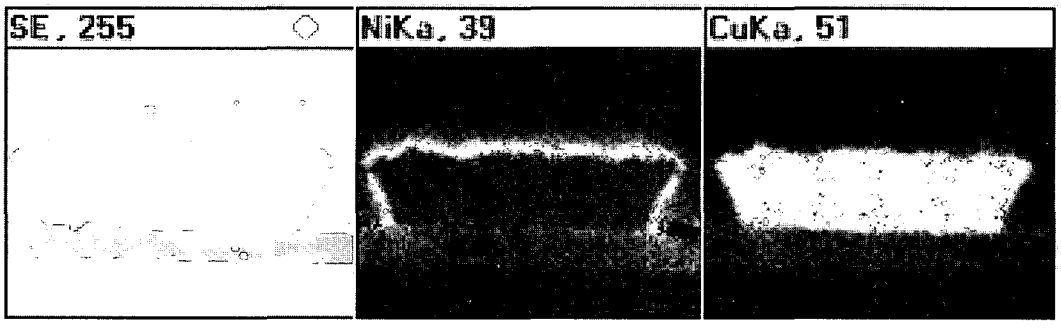

Fig. 4. Cross sectional SEM/EDS mapping of the electrolessly deposited Ni-B on Cu electrode.

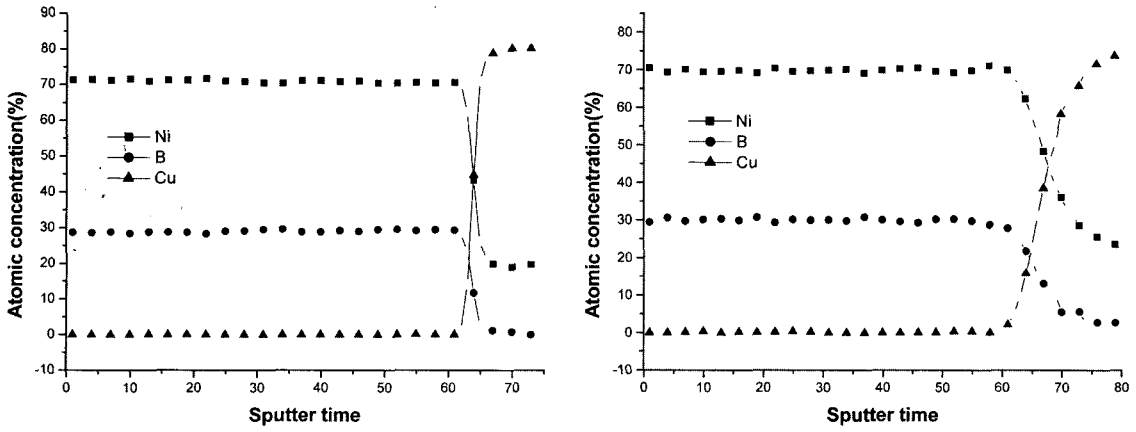

Fig. 5. AES depth profiles of electrolessly deposited on electro-deposited Cu electrode ; (a) as-deposited (b) after pre-annealing at 300°C for 1 h.

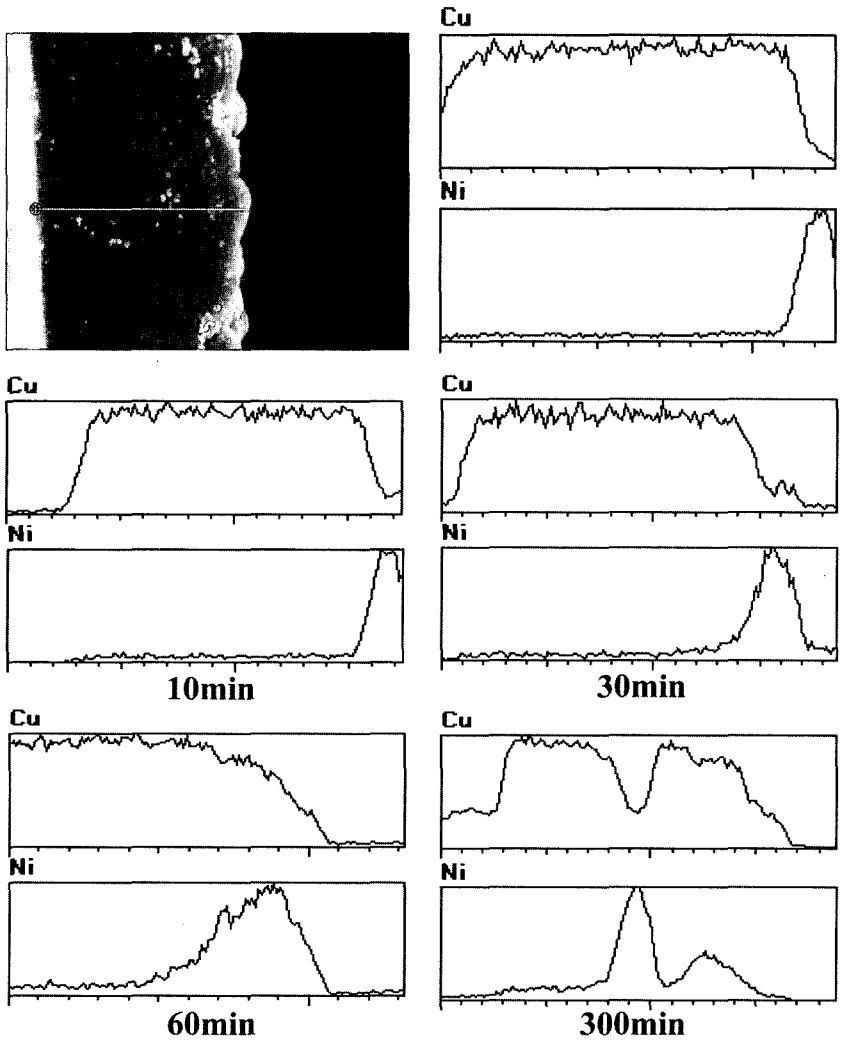

Fig. 6. Cross sectional SEM/EDS line scanning of electrolessly deposited Ni-B on Cu electrode after annealing at 580°C.

Fig. 6과 7은 전기도금을 통해 제조된 Cu 전극표면에 무전해 Ni-B 확산 방지막을 형성시킨 뒤 580°C에서의 열처리 후 측정된 단면 SEM/EDS 관찰결과이다. Pre-annealing을 실시하지 않은 경우에는 열처리 시간이 증

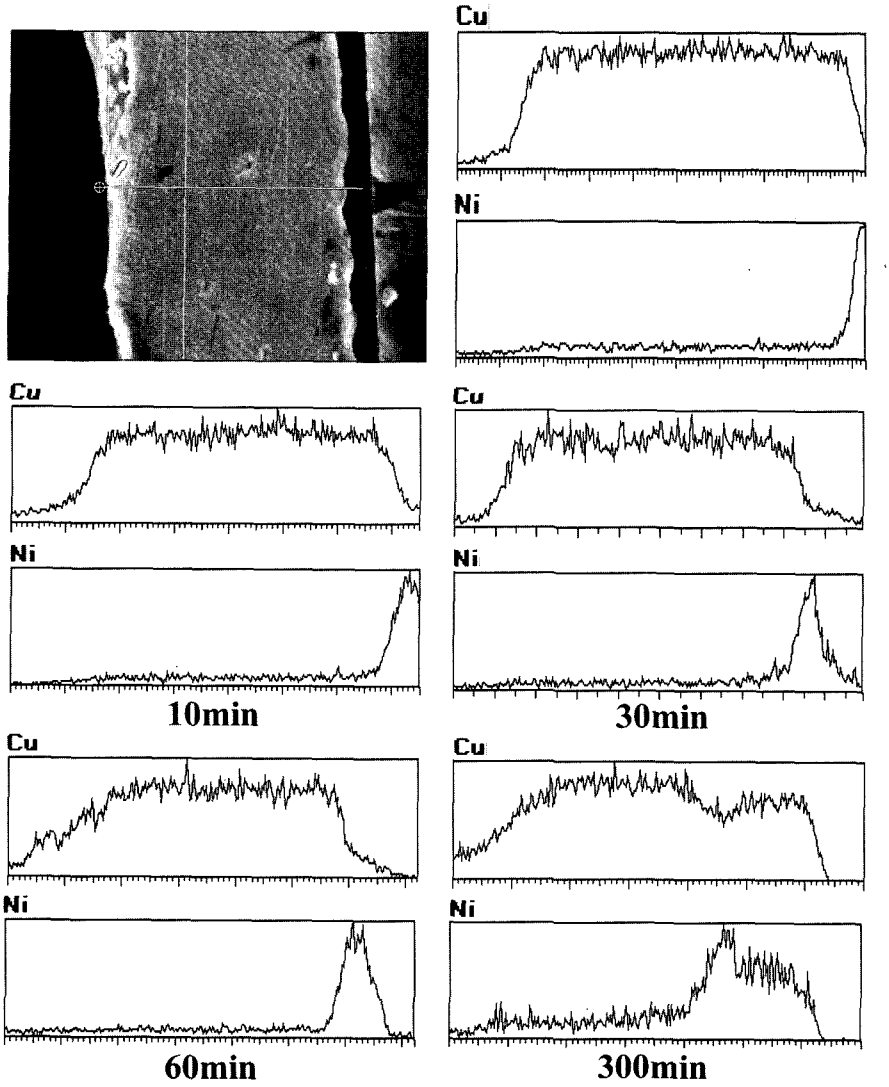

Fig. 7. Cross sectional SEM/EDS line scanning of electrolessly deposited Ni-B on Cu electrode after annealing at 580°C with pre-annealing at 300°C for 30 min.

가함에 따라 Cu와 Ni의 상호확산이 매우 크게 발생되어 열처리 시간이 5시간에 이르렀을 때에는 Cu 전극의 중간 지점까지 Ni의 확산이 발생되었음을 알 수 있었다. Fig. 7에서 보이는 바와 같이, 300°C에서 pre-annealing을 실시하였을 때 Cu와 Ni의 상호 확산이 상당히 저지되고 있는 것을 볼 수 있어 더 우수한 Cu 확산 방지 특성을 보임을 알 수 있다. 그러나 이러한 확산 방지 특성은 열처리 시간이 5시간에 도달하게 되었을 때 pre-annealing 효과가 감소됨을 알 수 있었다. Fig. 8은 Ni-B 도금층 표면에서 측정된 Cu의 농도로써, pre-annealing을 실시하였을 때 약 5배 가량 우수한 확산 방지 특성을 보임을 관찰할 수 있었다. 그러나 앞의 Fig. 6과 7의 단면 SEM/EDS 관찰 결과와 동일하게 열처리 시간이 5시간에 도달하였을 때 Cu의 농도가 pre-annealing이 이루어진 경우와 그렇지 않은 경우에 있어 커다란 차이를

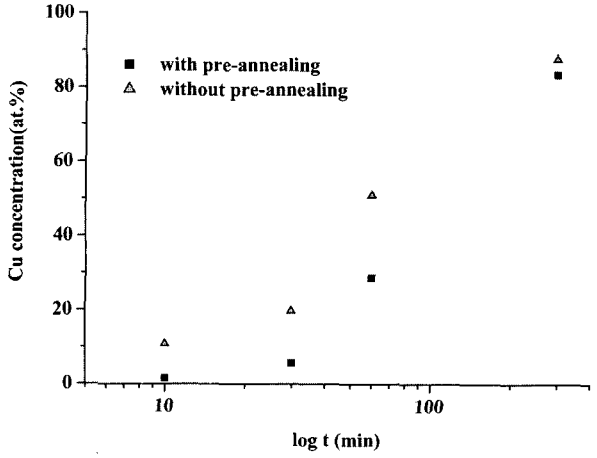

Fig. 8. Cu concentration on the surface of electrolessly deposited Ni-B on Cu electrode after annealing at 580°C for various time.

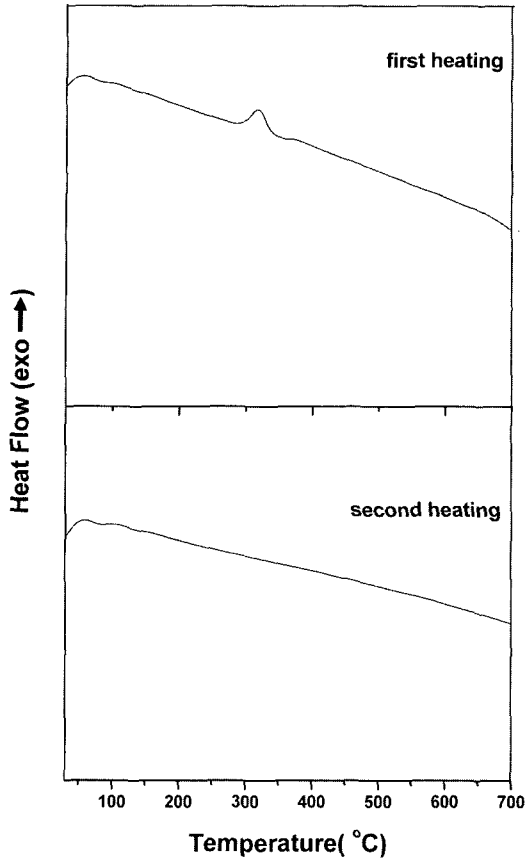

Fig. 9. DSC curves of Ni-B powders at a heating rate of 10°C/min.

보이지 않음을 알 수 있다.

Fig. 9는 Ni-B 확산 방지막의 상변화 거동을 조사하기 위하여 Ni-B 분말로 상온부터 700°C까지 측정한 DSC 곡선으로써, 10°C/min의 승온속도로 승온후, 동일한 조건으로 재승온하여 2회 측정되었다. Fig. 9에서 보이는 바와 같이 첫 번째 승온시 약 300°C 부근에서 하나의 발열 반응이 관찰되었으며, 이는 비정질상에서 Ni과 Ni_3B의 결정화에 해당되는 것이다. 보고된 바[18,19]에 의하면, Ni-B 도금층내에 B의 함량이 6~20at.%일 때 약 300~350°C 부근에서 하나의 발열 반응이 관찰되며 온도 범위내의 정확한 위치는 함유된 B의 위치에 의존한다고 한다. Ni-B 도금층 내에 B의 함량이 20at.% 이상 포함될 때에는 400°C 이상에서 Ni_2B가 형성되며 30at.% 이상되면 410~415°C 범위에서 하나의 완만한 발열 반응이 관찰된다고 한다. S. K. Seshadri 등[20]은 $NaBH_4$를 환원제로 무전해 Ni-B 도금을 하여 306°C와 427°C에서 각각 발열 반응이 관찰되었으며 첫 번째 발열 반응은 Ni과 Ni_3B의 결정화 반응이며 두 번째 발열 반응은 Ni_2B의 결정화 반응이라 보고하였다. 한편, J. F. Deng 등[21]도 KBH_4를 환원제로 사용하여 제조한 Ni-B 분말의 열분석에서 두 개의 발열 반응이 관찰되어 685K 부근에서 관찰된 두 번째 발열 반응은 결정화된 Ni_3B와 Ni_2B가 Ni과 B로의 분해에 해당되는 것이라 보고하였는데, 이는 593K 이상에서 열처리된 Ni-B의 XRD상에서 Ni_3B와 Ni_2B peak은 관찰되지 않고 Ni에 해당되는 peak만이 관찰되었기 때문이라 하였다. 이 때 분해된 B는 매우 미세하게 분산되어 있어 XRD상으로는 관찰되지 않는다고 설명하고 있다. 그러나 본 연구의 열분석에서는 하나의 발열 반응만이 관찰되었으며, 재승온시에는 어떠한 발열 반응도 관찰되지 않았다. 만일 Ni_3B의 분해가 발생되었다면 재승온시 분해된 Ni과 분산되어 있는 B가 Ni_3B로의 결정화로 인하여 그에 해당하는 발열 반응이 관찰되어야만 할 것이다. Fig. 10은 Ni-B 분말의 *in-situ* 고온 XRD 분석 결과로 각각의 온도에서 1시간 유지 후 측정되었다. XRD상에서 Pt peak이 관찰되는데 이는 샘플 홀더의 히터로 사용된 백금 때문이다. Fig. 10에서 보이는 바와 같이, Ni-B는 초기 비정질 상으로써 2theta값이 45° 부근에서 완만한 하나의 peak만이 관찰되고 있다. 그 뒤 300°C에서 1시간 유지 후 측정된 XRD상에서는 결정화에 따른 Ni_3B 상이 관찰되고 있으나 Ni에 해당되는 peak은 관찰되지 않았다. 400°C에서 1시간 유지 후 측정된 XRD에서 Ni의 (200)면에 해당되는 peak이

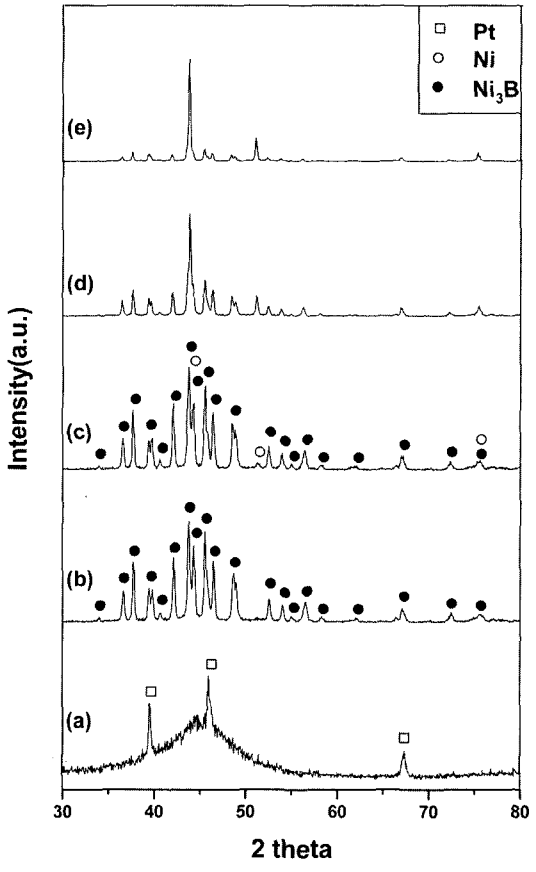

Fig. 10. In-situ high temperature XRD of Ni-B powders; (a) as-deposited (b) 300°C (c) 400°C (d) 500°C (e) 600°C.

관찰되었으며, 열처리 온도가 상승함에 따라 Ni peak의 강도가 증가됨을 알 수 있었다. 이러한 결과를 볼 때, DSC 곡선의 발열 반응에서 초기에는 Ni_3B의 결정화가 먼저 발생하고 추후에 Ni의 결정화가 발생되는 것으로 생각되었다. Fig. 11은 580°C에서 열처리 시간을 달리하여 측정한 Ni-B 분말의 HR-XRD 분석 결과이다. Fig. 11(a)는 300°C에서 pre-annealing을 실시한 후 580°C에서 열처리하여 측정한 결과이며, Fig. 11(b)는 pre-annealing 없이 열처리하여 측정한 결과이다. Fig. 10의 고온 XRD 결과와 같이 Ni-B 분말은 전형적인 비정질 XRD상과 동일한 45° 부근에서 매우 완만한 형상의 peak이 관찰되며, 300°C에서 열처리한 Ni-B 분말에서는 Ni_3B의 결정화를 관찰할 수 있었다. 그 뒤 580°C에서의 10분간의 열처리가 이루어진 Ni-B 분말에서 Ni이 형성되었음을 관찰할 수 있었으며, 열처리 시간이 증가함에 따라 Ni peak의 강도가 증가되는 것으로 보아 Ni의 결정립 성장이 발생하였음을 알 수 있었다. 또한 HR-XRD를 이용하여 열처리 시간에 따른 Ni과 Ni_3B의 정량분석 결과, Ni_3B와 Ni의 비율은 열처리 시간이 증가됨에 따라 커다란 변화를 나타내지 않고 약 80:20을 580°C 5시간의 열처리 시간까지 유지하고 있었다. Pre-annealing 없이 열처리가 이루어진 Ni-B 분말의 열처리 시간에 따른 상변화 거동은 pre-annealing이 이루어진 후 열처리된 Ni-B 분말의 상변화 거동과 별다른 차이를 나타내지 않았다. 이러한 결과를 볼 때, 300°C에서 pre-annealing으로 인해 더 우수한 확산 방지 특성을 보인 것은 pre-annealing 없이 580°C에 노출되었을 때 Cu의 확산을 지연시켜줄 수 있는 Ni_3B가 존재하지 않았기 때문이며,열처리 시간이 5시간에 도달하여 pre-annealing의 효과가 감소되는 것은 Ni의 결정립 성장으로 인하여 Ni_3B에 의한 Cu의 확산 지연 효과가 소멸되었기 때문인 것으로 판단되었다.

4. 결 론

DSC 분석과 in-situ 고온 XRD 분석을 통해 300°C 1시간의 열처리로 Ni_3B가 우선 결정화되는 것을 확인하였다. Ni_3B가 결정화되는 300°C에서 1시간 동안의 pre-annealing을 통해 약 5배가량 우수한 Cu 확산 방지 특성을 보였으나 열처리 시간이 5시간에 이르러, pre-annealing 효과는 감소되었다. 이는 Ni의 결정립 성장에 의해 Ni_3B에 의한 Cu의 확산 지연 효과가 소멸되었기 때문인 것으로 생각되었다.

참 고 문 헌

1. S. Matsumoto, Electornic Display Devices, Wiley, 140 (1999).
2. H. Uchiike, H. Lin and M. Kamiya, IDW, 49 (1995).
3. G. Sethi, Plasma display panels enter commercial arena,

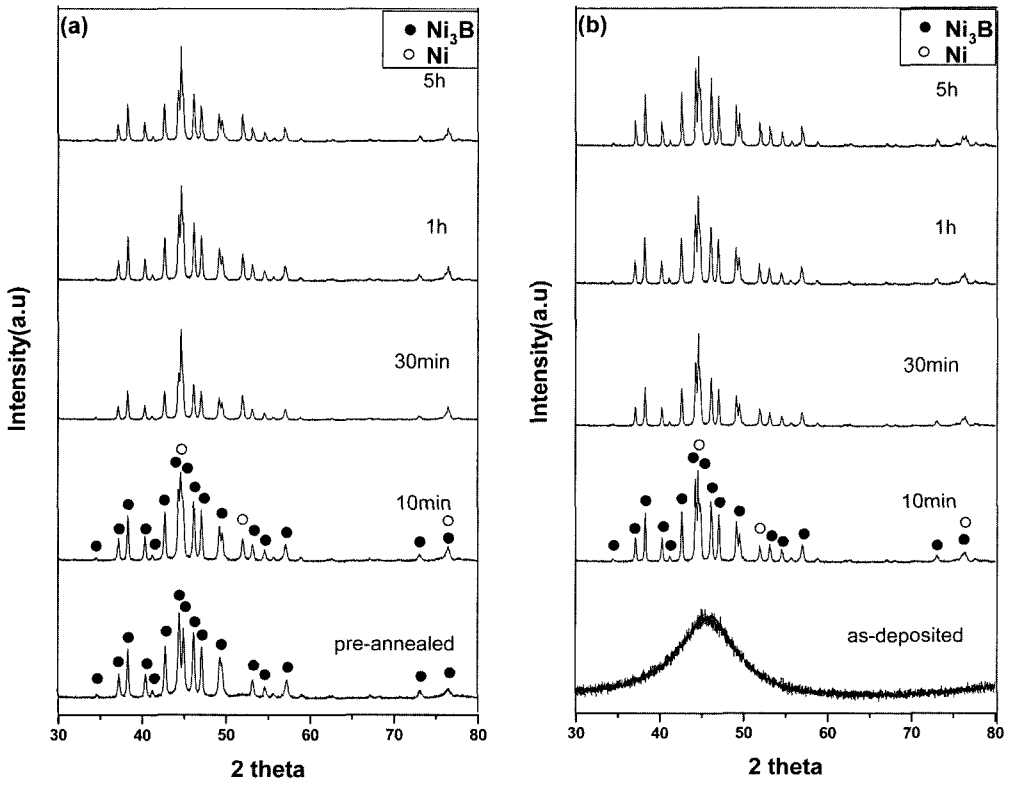

Fig. 11. HR-XRD of Ni-B powders annealed at 580°C for various time with pre-annealing (a) and without pre-annealing (b).

Laser Focus World, 253 (1998).
4. A. A. Voronov and V. P. Dedov, J. Opt. Technol., **66**(6), 51 (1999).
5. D. Danovitch and H. Dang, Information Display, **11**, 26 (1999).
6. D. K. Kim, Trans. On EEM., **13**(8), 45 (2000).
7. P. Singer, Semicond. Int., **21**, 90 (1998).
8. P. Singer, Semicond. Int., **17**, 52 (1994).
9. D. Sheppard and R. Weil, Semicond. Int., **20**, 67 (1997).
10. R. D. Mikkola, Q. T. Jiang and B. Carpenter, Plat. Surf. Finish., **87**, 81 (2000).
11. C. Rye, K. Kwon, A. L. S. Loke, H. Lee, T. Nogami, M. Dubin, R. A. Kavari, G. W. Ray and S. S. Wong, IEEE Trans. Electron Devices, **46**, 1113 (1999).
12. J. W. Choi, G. H. Hwang, S. J. Hong and S. G. Kang, Kor. J. Mat. Res., **14**(8), 552 (2004).
13. Y. Shacham-Diamand, A. Dedhia, D. Hoffstetter and W. G. Oldham, J. Electrochem. Soc., **140**, 2427 (1993).
14. G. Raghaven, C. Chiang, P. B. Anders, S-M. Tzeng, R. Villasol, G. Bai, M. Bohr and D. B. Fraser, Thin Solid Films, **262**, 168 (1995).
15. Glenn O. Mallory and Juan B. Hajdu, Electroless Plating, AESF, 5 (1990).
16. J. W. Choi, S. J. Hong, H. Y. Lee and S. G. Kang, Kor. J. Mat. Res., **13**(2), 101 (2003).
17. H. Zhang, X. Zhang and Y. K. Zhang, Plat. & Surf. finish., **80**(4), 80 (1993).
18. T. V. Gaevskaya, I. G. Novotortseva and L. S. Tsybulskaya, Met. Finish., **94**, 100 (1996).
19. K. Masui, Met. Finish., **84**, 33 (1986).
20. T. S. N. Sankara Narayanan, S. K. Seshadri, J. Alloys and Comp., **365**, 197 (2004).
21. H. Li, H. Li and J. F. Deng, Mat. Lett., Aug., 41 (2001).