

무전해 Ni-B 도금을 이용한 플라즈마 디스플레이 버스 전극의 확산 방지막 제조

최제웅[†] · 홍석준 · 이희열 · 강성군
한양대학교 신소재공학부

Fabrication of the Diffusion Barrier for Bus Electrode of Plasma Display by Electroless Ni-B Plating

Jae Woong Choi[†], Seok Jun Hong, Hee Yeol Lee and Sung Goon Kang
Div. of Materials Science and Engineering, Hanyang Univ., Seoul, Korea, 133-791

(2002년 11월 26일 받음, 2003년 2월 11일 최종수정본 받음)

Abstract In this study, we have investigated the availability of the electroless Ni-B plating for a diffusion barrier of the bus electrode. The Ni-B layer of 1 μ m thick was electroless deposited on the electroplated Cu bus electrode for AC plasma display. The layer was to encapsulate Cu bus electrode to prevent from its oxidation and to serve as a diffusion barrier against Cu contamination of the transparent dielectric layer in AC plasma display. The microstructure of the as-plated barrier layer was made of an amorphous phase and the structure was converted to crystalline at about 300°C. The concentration of boron was about 5~6 wt.% in the electroless Ni-B deposit regardless of DMAB concentration. The electroless Ni-B deposit was coated on the surface of the electroplated Cu bus electrode uniformly. And the electroless Ni-B plating was found to be an appropriate process to form the diffusion barrier.

Key words Plasma display, Bus electrode, Electroplating, Electroless Ni-B plating, 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 같이⁵⁾ AC PDP에서 버스 전극은 가스 방전에 사용되며 투명 유전체로 둘러 싸여 있다. 일반적으로 버스 전극은 스크린 프린팅법, 스퍼터링법 및 감광성 페이스트법 등을 통해 제조되고 있다.⁶⁾ 그러나 이러한 제조 방식은 높은 전기저항, 내부 응력, 불순물의 잔류 및 고온 소성 공정 등 여러 가지 극복되어야 할 문제점을 지니고 있다. 버스 전극의 높은 전기 저항과 미세 배선화의 한계 등의 문제점은 구동 전압 및 소비 전력을 높이기 되어 대면적화와 HD급의 고해상도의 PDP 구현을 어렵게 한다.

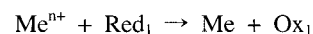
전기 도금을 버스 전극을 형성시킬 수 있는 대체 제조 방법으로 적절할 것으로 판단되며 Cu 전기 도금은 낮은 전기 저항(< 2 $\mu\Omega$ cm), 잔류 응력, 잔류 불순물 및 저비용화가 가능하여 전자 소자의 배선 재료로 많은 연구가 수행되고 있다.⁷⁻¹¹⁾

전기 도금을 통해 버스 전극을 형성할 때, 50 μ m 이

하의 미세 패터닝이 가능하고 전기 저항을 낮추는 것이 가능하다. 또한 낮은 잔류 응력으로 인해 버스 전극의 두께 증가를 통한 저저항화가 가능하다는 장점이 있다.

일반적으로 위의 여러 방법으로 버스 전극을 형성시키고 스크린 프린팅법을 이용하여 투명유전체를 버스 전극 위에 도포한 후, 약 580°C에서 20분간 소성 공정 과정을 거치게 된다.⁶⁾ 소성 공정 과정에서, 빠른 확산 속도를 가진 Cu는 투명유전체로 확산할 수 있으며, 확산된 Cu는 투명유전체의 오염물질로 작용하게 되어 PDP의 해상도를 낮추는 결과를 초래하게 된다. 그러므로 투명유전체로 Cu의 확산을 효과적으로 방지할 수 있는 적절한 확산 방지막의 적용이 필수적이라 할 수 있다. 또한 저저항화를 위해 두께가 증가된 버스 전극의 전극 전면에 균일한 두께로 확산 방지막을 형성시킬 수 있는 공정이 필요하게 된다.

무전해 도금은 외부의 전원 공급없이 여러 화학 반응을 통해 도금막을 형성시킬 수 있는 도금 방식이다. 도금액내의 금속 이온을 환원시키는데 소모되는 전자는 환원제의 산화 반응을 통해 아라식과 같이 공급된다.¹²⁾



본 연구에서는 30 μ m 폭, 10 μ m 두께를 갖는 Cu 버

[†]E-Mail : altosjw74@hanmail.net

스 전극을 UV lithography와 전기 도금을 통해 제조하였으며, 무전해 Ni-B 도금을 이용하여 Cu 버스 전극 둘레에 1 μm 두께로 확산 방지막을 형성시켜 무전해 Ni-B 도금이 Cu 버스 전극을 위한 확산 방지막 제조 방법으로의 가능성 여부를 평가하였다.

2. 실험 방법

본 연구의 전체적인 실험방법을 Fig. 2에 나타내었다. Cu 버스 전극을 형성시키기 위한 기판은 70×70×1.1(mm) 크기의 글라스를 이용하였다. DC magnetron sputter를 이용하여 글라스위에 밀착력 향상을 위한 박막으로 Cr layer 1000 Å, 전기 도금을 위한 전도성 박막으로 Cu layer 1000 Å을 형성시켰다. 이 때 스퍼터링은 base pressure 5×10⁻⁶Torr, working pressure 7.8×10⁻³ Ar Torr 에서 수행되었다. 준비된 글라스 substrate 위에 AZ4620 (Clariant, USA) positive photoresist를 스핀 코팅을 통해 약 11 μm 두께로 균일하게 도포 후, 100°C의 hot plate 위에서 경화시켰다. 그 뒤 hard contact 방식의 UV lithography를 통해 감광 후, 400 K(Clariant, USA)를 이용하여 현상시켰다. 현상된 글라스 기판은 초순수로 세척 후 질소를 이용하여 건조시켰다.

Cu 전기 도금을 위한 도금액은 90 g/l의 CuSO₄·H₂O

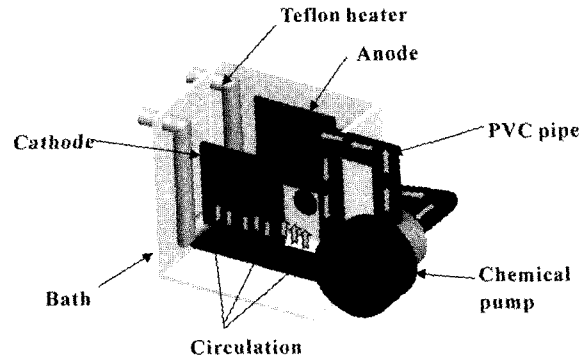


Fig. 3. Schematic apparatus of Cu electroplating bath.

와 90 g/l H₂SO₄로 이루어졌으며 Fig. 3과 같은 구조의 도금조를 직접 제작하여 사용하였다. Cu 전기 도금을 통해 버스 전극을 형성시켰으며, 아세톤을 이용하여 잔류 photoresist를 제거한 후 무전해 Ni-B 도금을 실시하였다. 무전해 Ni-B 도금을 위한 도금액은 0.1 M Nickel sulphate (NiSO₄·6H₂O), 0.03~0.1 M DMAB((CH₃)₂NH·BH₃), 0.1 M sodium citrate(HOC(CO₂Na)(CH₂CO₂Na)·2H₂O)와 12 ppm의 lead nitrate(Pb(NO₃))로 이루어졌다. 무전해 Ni-B 도금은 60°C에서 이루어졌으며 확산 방지막의 두께는 1 μm로 조절하였다. 무전해 Ni-B 도금을 통해 제조된 확산 방지막은 SEM/EDS, XRD, DSC 및 ICP-AES

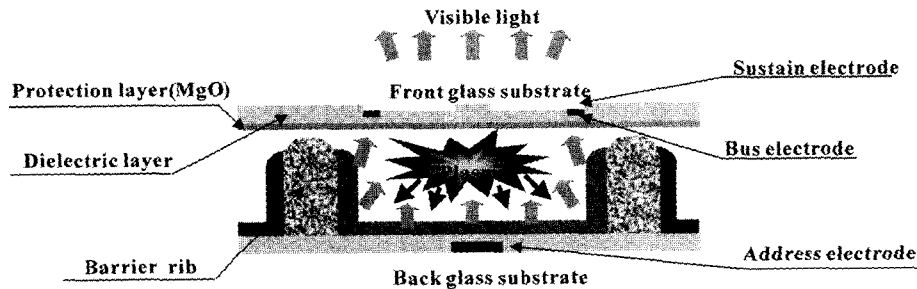


Fig. 1. Schematics of AC plasma display.

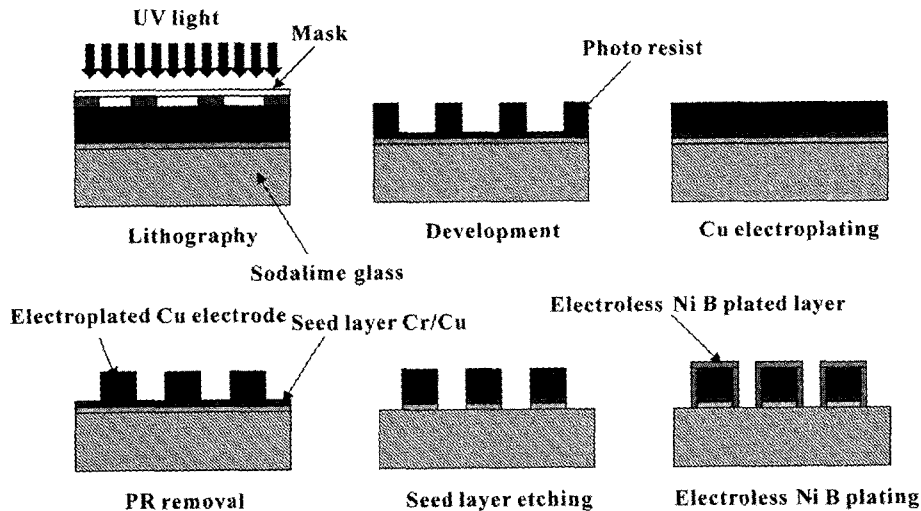


Fig. 2. Experimental procedure in this study.

을 통해 분석되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4는 위에서 언급한 방법을 통해 제조된 Cu 버스 전극의 SEM 관찰 결과이다. Figure에서와 같이, 30 μm 폭과 10 μm 두께를 갖는 버스 전극이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 본 연구에서 사용된 Cu 도금액은 어떠한 첨가제도 포함하고 있지 않기 때문에 버스 전극은 무광택 표면으로 거칠었다. Fig. 5에는 전기 도금을 통해 제조된 Cu substrate위에 형성된 무전해 Ni-B 도금의 환원제로 사용된 DMAB의 첨가량에 따른 전착 속도를 나타내었다. DMAB의 첨가량이 증가함에 따라 전착 속도는 직선적으로 증가함을 알 수 있었다. 그러나 DMAB의 첨가량이 0.1 M 이상으로 증대될 경우 전착 속도는 더 이상 증가되지 않고 포화되었으며 도금액이 불안정하게 되고 도금액내에서 Ni 이온이 자가 석출되는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 6은 DMAB 첨가량에 따른 무전해 Ni-B 도금층내의 B 함유량은 습식 분석법인 ICP-

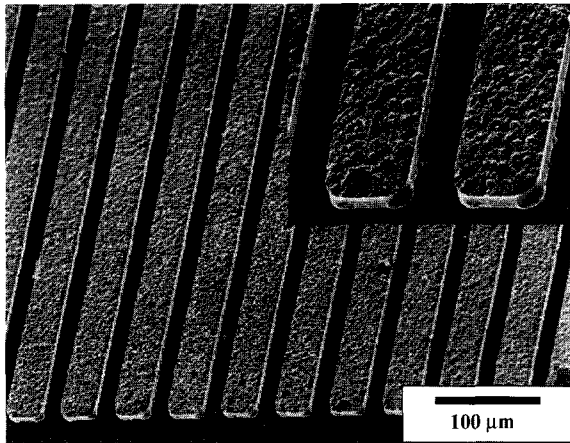


Fig. 4. Bus electrodes fabricated by through-mask Cu electroplating.

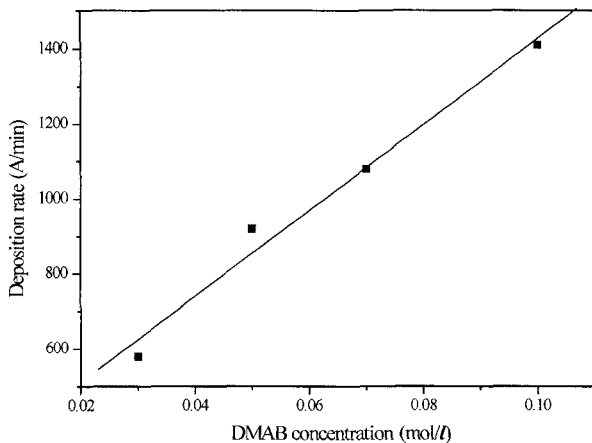


Fig. 5. Deposition rate of electroless Ni-B plating with DMAB concentrations.

AES를 통해 정량 분석한 결과이다. DMAB의 첨가량이 증가함에 따라 B의 함유량은 약간 증가됨을 알 수 있었으며 약 5~6 wt.% 함유되어 있음을 알 수 있었다. 무전해 Ni-B 도금시 다음의 반응에 의해 도금층내에 B이 함유되는 것으로 알려져 있다.¹³⁾

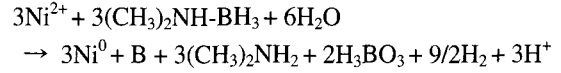


Fig. 7은 DMAB의 함유량에 따른 무전해 Ni-B 도금층의 DSC 분석 결과이다. DMAB의 첨가량에 무관하게 약 300°C 부근에서 발열 반응이 관찰되었으며 이는 무전해 Ni-B 도금시 비정질상으로 존재하는 도금층이 Ni과 Ni₃B로 결정화되는 것이다.¹⁴⁾ 이 때 형성되는 Ni₃B는 확산 경로인 결정립계에 석출되는 것으로 알려져 있으며 Cu의 확산을 방지하는 역할을 할 것으로 생각된다. 그리하여 본 연구에서는 DMAB의 함유량을 0.1 M로 고정하였다. Fig. 8은 전기 도금을 통해 형성된 Cu substrate 위에 1 μm 두께로 무전해 Ni-B 도금을 실시한 후 관찰된 단면 SEM/EDS mapping 결과이다. SEM/EDS

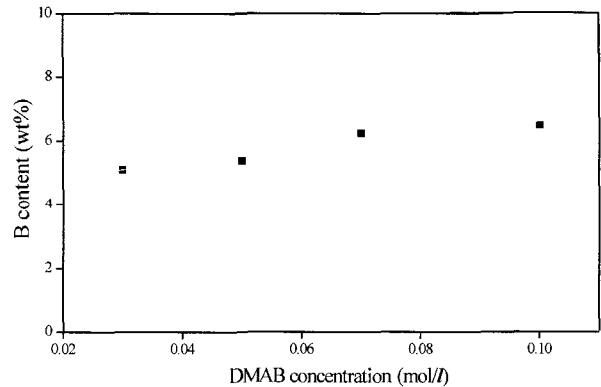


Fig. 6. Boron contents in the electroless Ni-B deposit with DMAB concentrations.

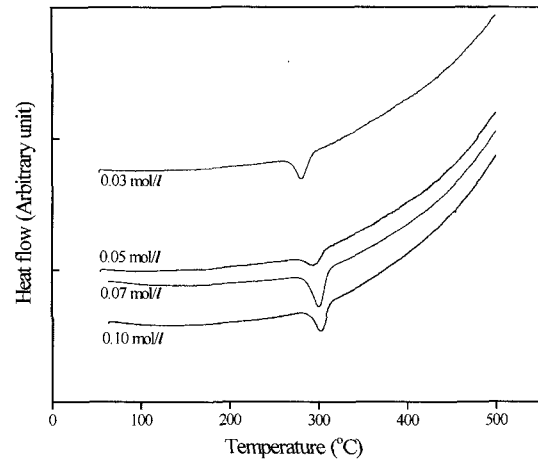


Fig. 7. DSC curves of the electroless Ni-B deposit with DMAB concentrations.

mapping을 통해 약 $1\mu\text{m}$ 두께로 Ni-B 층이 형성되었음을 확인할 수 있었다. Fig. 9의 왼쪽에는 $1\mu\text{m}$ 의 무전해 Ni-B 도금층을 형성시킨 후 PDP 투명유전체의 소성 온도인 580°C 에서 30분 동안 열처리 후 측정된 XRD 결과이며 오른쪽에는 Cu, Ni 및 Ni_3B 의 JCPDS를 나타낸 것이다. 이 때 열처리는 산화 방지를 위하여 Ar 분위기에서 실시되었다. 무전해 Ni-B 도금시 비정질상으로 존재하기 때문에 Fig. 9(a)에서 보는 바와 같이 substrate로

사용된 Cu에 해당하는 peak만이 관찰되었다. Fig. 9(b)에서는 580°C 에서 열처리 후 발열 반응에 의한 결정화로 인해 형성된 Ni과 Ni_3B 가 관찰되었다. Fig. 10은 위의 실험 방법에서 언급한 바와 같이, UV lithography를 통한 미세 패턴 제조 후, Cu 전기 도금을 이용하여 Cu 버스 전극을 제조하고 무전해 Ni-B 도금을 통해 약 $1\mu\text{m}$ 두께로 확산 방지막을 형성시킨 후 SEM/EDS를 통해 관찰된 버스 전극의 단면이다. Fig. 10에서 보는 바

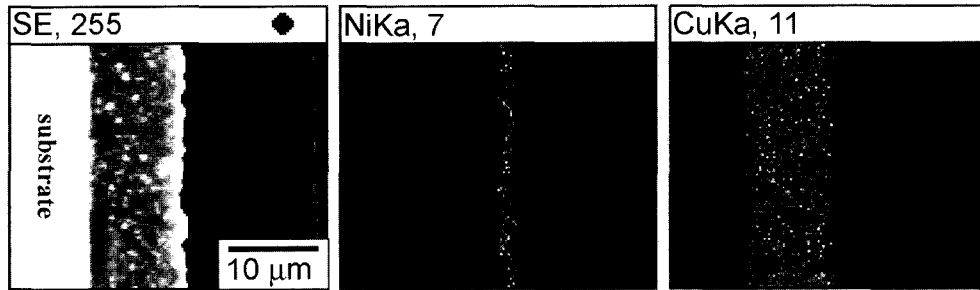


Fig. 8. Cross sectional SEM/EDS mapping of the electroless Ni-B deposit on the electroplated Cu substrate.

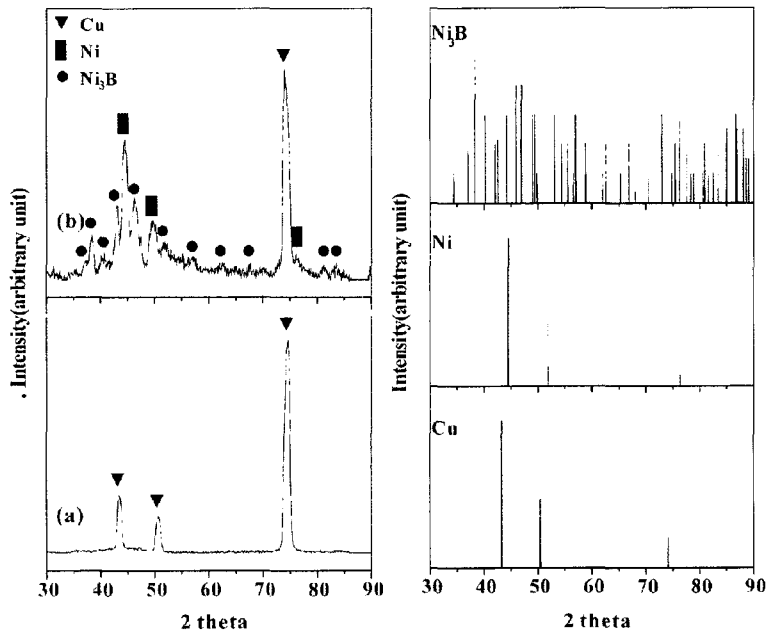


Fig. 9. XRD patterns of the electroless Ni-B deposit on the electroplated Cu substrate (a) as-plated deposit (b) deposit annealed at 580°C for 30 min.

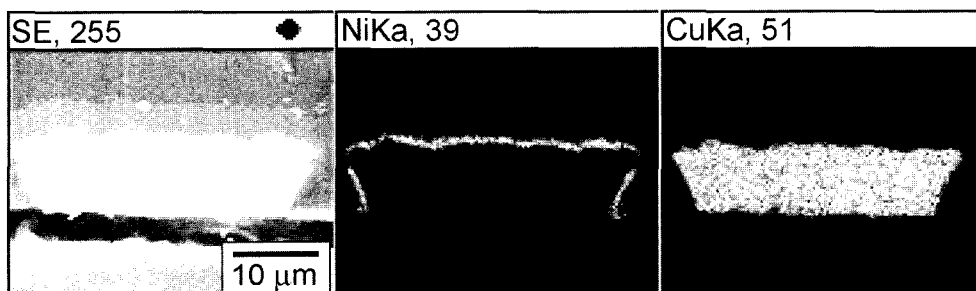


Fig. 10. Cross sectional SEM/EDS mapping of the electroless Ni-B diffusion barrier on the electroplated Cu bus electrode.

와 같이 Cu 버스 전극 전면에 균일한 두께로 Ni-B 확산 방지막이 형성되었음을 EDS mapping을 통해 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 AC PDP의 구동 전압 및 소비 전력을 낮추기 위하여 Cu 전기 도금을 통해 30 μm 폭, 10 μm 두께를 갖는 버스 전극을 형성하였으며 소성 공정시 투명유전체로의 Cu 확산을 방지하기 위한 확산 방지막의 제조를 위해 무전해 Ni-B 도금을 이용하였다. SEM/EDS 분석을 통해 Cu 버스 전극 전면에 약 1 μm 두께의 균일한 확산 방지막이 형성되었음을 확인하였다. 따라서 Cu 버스 전극의 확산 방지막 제조에 있어 무전해 Ni-B 도금의 적용이 가능할 것으로 판단되었다.

참 고 문 헌

1. S. Matsumoto, *Electronic Display Devices*, 1990.

2. H. Uchiike, H. Lin and M. Kamiya, *IDW '95*, (1995) 49.
 3. G. Sethi, *Plasma display panels enter commercial arena*, *Laser Focus World* 253(1998).
 4. A. A. Voronov, V. P. Dedov, *Construction principles and problems of improving plasma displays*, *J. of Opt. Technol.* **66**(6), 513 (1999).
 5. D. Danovitch and H. Dang, *Information Display*, **11**, 26 (1995).
 6. B. 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. W. Riedel, *Electroless Nickel Plating*, ASM, International Finishing Publications, 1991.
 13. G. O. Mallory, *Plating*, **58**, 319 (1971).
 14. H. Zhang, X. J. Zhang and Y. K. Zhang, *Plat. & Surf. Finish.* **80**(4), 80 (1993).