

## 크롬 도금층에서의 구리 전착의 핵생성과 성장에 대한 연구 (Nucleation and Growth of Copper on Electroplated Chromium)

김상범\*, 김기태, 권혁상 (한국과학기술원)

### 1. 서론

전자 기기에서 소자간의 배선재료로 사용되고 있는 인쇄회로기판용 전해 동박은 전자기기의 경박단소화 경향에 따라 35  $\mu\text{m}$  의 기준 두께에서 12  $\mu\text{m}$ , 9  $\mu\text{m}$ , 5  $\mu\text{m}$  두께의 얇은 동박에 대한 수요가 증가하고 있다. 얇은 동박에 대한 수요의 증가는 동박의 두께가 얇을수록 회로선의 폭을 줄일 수 있어서 소자 및 회로의 고밀도화가 가능하기 때문이다. 극박 동박 (Ultra Thin Copper Foil ; UTC)을 제조하기 위해서는 제조공정중 이를 지지할 수 있는 운반체 (carrier) 가 필요하다. 운반체 위의 UTC 전해 도금은 Hot Pressing 후 고분자 절연기판으로부터 분리하기 쉽도록 운반체와 UTC사이에는 수십 ~ 수백 Å 두께의 크롬으로 코팅한다.

UTC는 두께가 얇기 때문에 초기의 핵생성 층의 물리적인 특성이 동박 전체의 물성에서 차지하는 비중이 상대적으로 크다. 그러나 크롬층 (특히 도금된 크롬층) 위에서 구리의 핵생성에 관한 연구는 이루어지지 않았다. 본 연구에서는 초기의 핵생성 거동이 구리 전착층의 성장 특성과 크롬 도금층과의 밀착성 등에 미치는 영향을 연구하기 위하여, 구리 기판의 크롬 도금시간의 차이에 따른 구리의 핵생성 거동의 변화를 전기화학적인 방법과 SEM 관찰, 도금층의 단면조직 관찰 등을 통하여 비교 연구하였다.

### 2. 실험 방법

실험의 균일성을 위하여 본 연구에서는 압연 구리판을 800  $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 소둔하여 공냉시킨 시편을 사포 및 다이아몬드 에펠전으로 1 $\mu\text{m}$  까지 연마하여 증류수로 세척후 사용하였다. 이와 같이 준비된 구리판 위에 350 g/L  $\text{CrO}_3$ , 3.5 g/L  $\text{H}_2\text{SO}_4$  조성의 30  $^{\circ}\text{C}$  크롬 도금액에서 1분간 안정시킨 후 0.1  $\text{A}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도로 2 초, 4초, 8초, 15 초, 30초, 60초 동안 도금하여 구리 전착을 위한 기판을 준비하였다. 이러한 전처리 시편은 표면 상태를 확인하기 위하여 Auger 분석기를 통하여 표면 분석하였다.

본 연구에 사용된 구리 도금액의 조성은 첨가제 없이 250 g/L  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 70

g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 이었으며, 모두 EP급의 시약으로 제조되었다. 모든 구리 전착 실험은 도금액을 40 °C 를 유지한 조건에서 실시되었다. 상대전극은 백금을, 기준 전극은 SCE 를 사용하였다. 이 때 구리 도금액 내로 기준 전극내의 염소 이온이 구리도금액으로 침투하지 못하도록 이중의 Luggin capillary tube 를 사용하여 구리 전해액 측에는 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 포화 용액을 충전하고 기준전극 측에는 KCl 포화 용액으로 충전하였다.

음극 분극 시험은 자연 부식 전위로부터 0.5 mV/sec 의 주사 속도로 -1.0 V<sub>SCE</sub> 까지 실시하였다. 정전위에서 구리의 전착 거동을 관찰하기 위하여 -160 ~ -260 mV<sub>SCE</sub> 의 음극 전위를 인가 후 5초간 유지하여 기판 표면에 구리를 핵생성시켰다. 얻어진 전류값은 전류 밀도 대 (t-t<sub>0</sub>)<sup>n</sup> 관계로 비교하였으며 여기서의 n 은 0.5, 1, 1.5, 2, 3 으로 계산되었다. 전위 계단 시험을 마친 후 시편을 즉시 도금액에서 꺼내어 증류수로 세척한 후 고순도 질소 가스로 건조하여 SEM으로 관찰하였다.

### 3. 결과 요약

동전위 분극 곡선 실험에서 전착 전위는 표면에 크롬이 없는 구리기판에서 가장 높은 값을 보이며 기판 위의 크롬 전착 시간이 증가할수록 전착 전위는 점점 더 낮아지고 전착을 위한 과전압은 점점 증가하는 경향을 보였다.

O.C.P.에서 음극 전위로 전위 계단을 기판에 가했을 때 시간에 따른 전류의 변화 거동을 측정한 결과에서 Thirsk와 Harrison의 전류밀도 대 시간 ( $i = \frac{ZF\rho}{M} (\pi\theta^3 2DA^{3/2}) \frac{2}{3} t^{3/2}$ )의 관계가 핵의 성장 초기에 잘 적용되었으며 이는 점진적인 핵생성 거동이 있어 낮음을 의미한다. 이후 전류밀도는 ( $i = \frac{2F\rho}{M} N_0\pi\theta^3 DA^{3/2} t^{1/2}$ ) 에 비례하는 결과를 보임으로서 점진적인 핵생성 거동이 종료되고 핵생성 거동후에 성장만을 하는 거동을 보였다.

구리 도금액에서 정전위로 핵생성 및 성장한 구리 전착물을 SEM으로 관찰한 결과 크롬의 전처리 도금시간이 길어질수록 전착된 핵의 숫자는 점점 감소하면서 각각의 핵 크기는 점점 더 증가하였다. 이는 분극 곡선의 전착 전위가 낮아짐에 따라 (전착 과전압이 높아짐에 따라) 핵생성 자리가 감소하는 경향을 나타내, 편홀 등의 도금 결함이 발생할 가능성이 커지는 것을 의미한다.

이러한 결과로부터 구리는 도금된 크롬층위에 전착될 때 핵생성 자리가 채워질 때까지는 핵생성과 성장이 동시에 일어나지만 핵 생성 자리가 채워지면 추가적인 핵생성 없이 전착물의 성장만이 일어나는 것을 알 수 있었다.