

전해동박의 특성에 미치는 유기 첨가제 효과

이 관우, 노 승수, 최 창희\*, 김 상겸\*, 손 성호\*, 문 흥기\*, 박 대희  
 원광대학교, \*LG 전선 (주)

Organic Additives effect affected on the Property of Electrodeposited copper foil

(K.W. LEE, S.S. Rho, C.H. Choi, S.K. Kim, S.H. Son, H.K. Moon, D.H. Park)  
 (Wonkwang University, LG Cable Co..)

**Abstract** - In this paper, the amount of additives in the electrode were investigated the relation of the mechanical properties and surface luminance of copper foil. Especially, organic compound of PEG(Poly-ethylene Glycol) was added from 1 to 20ppm for the propose of increasing the mechanical property and the surface state. The surface luminance of copper foil is appealed 69.25 at 2ppm-15A/dm<sup>2</sup> and 68.25 at 2ppm-10A/dm<sup>2</sup>. It guess that 10ppm-10A/dm<sup>2</sup> occurred pin-hole. Tensile strength was not showed the significant difference but elongation appealed the most value at 5ppm-15A. We earned that the most PEG value of mechanical properties is 5 PPM.

른 유기물의 혼입을 막기 위하여 sand paper를 사용하여 제거한다. 첨가제로 사용할 용액은 증탕에서 50℃로 가열하여 1시간 동안 용액을 녹인 후 도금조 안에 용액을 투입한다. 그리고 사용되는 모든 시험기기의 세척은 불순물이 혼입을 막기 위하여 증류수를 사용하였다. 도금 실험 순서는 납과 스테인레스를 도금 셀에 넣고 정류기의 두 선을 납과 스테인레스에 연결시키었다. 첨가제를 넣고 시간은 30분으로 고정하여 정류기를 작동시키었다. 정류가 끝난 후 시편은 증류수로 세척, 건조한 후 외부 공기와 노출을 방지하기 위하여 밀폐시키었다.

1. 서 론

전자 산업의 발달로 인쇄회로 기판의 수요는 증가하고 있다. 동박은 PCB 기판에 사용되는데 전자 산업의 발달에 따라 그 기능이 다양화되고 요구 물성이 엄격해져 가고 있다. PCB에 사용되는 동박은 보통 수직 μm이며 전해 공정을 통하여 제조된다. PCB의 고집적화 되어감에 따라 PCB의 기판은 다층화 된다. 이 경우 과도의 열팽창이 발생되는데 여기에 견딜 수 있는 동박의 생산이 필요하다. 이를 위하여는 고온에서의 기계적 특성이 향상된 전해 동박이 필수적이다.[1]

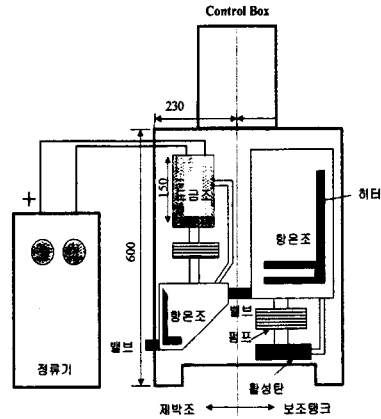


그림 1. 전해동박의 제조장치

Fig. 1. Manufacture system of Electrodeposited copper foil

전해 동박의 기계적 특성에 영향을 미치는 요소는 첨가제 및 불순물인데 전해조건의 최적화를 위하여는 높은 작업 관리와 첨가제의 적절한 선택이 중요하나 이에 대한 데이터는 매우 적은 실정이다.[2]

전해액에 첨가되는 유기용액의 농도는 1, 2, 5, 10, 15, 20ppm이며, 이때 전해액의 온도는 40℃이며, 전류밀도는 10, 15 A/dm<sup>2</sup>의 세가지 범위로 조절하였다. 동박의 두께는 아래의 패러데이 법칙에 계산되며,

전해 동박의 공정은 황산구리 용액에 두 전극을 삽입하여 황산동 용액을 순환시키어 음극에서 동박을 생성시킨다. 이때 패러데이 법칙을 따라 동박 두께가 결정되며, 동박의 기계적 물성은 불순물, 첨가제 및 전류 밀도에 의존하게 된다.[3]특히, 전해액의 농도, 용액 순환 속도, 온도 및 첨가제 종류는 전해 동박의 특성에 결정에 중요한 역할을 한다.[4]

$$\frac{\text{시간(분)} \times \text{전류(A)}}{\text{면적(dm}^2) \times \text{두께(μm)}} = 4.5 \text{ 로 나타낸다.}$$

본 연구에서는 전해 동박의 기계적 물성을 최적 조건으로 찾기 위하여 전해액에 유기용액을 첨가하고, 시간과 농도에 따른 기계적 특성 변화를 관찰하였다.

각각의 조건에 의해서 얻어진 동박의 기계적 강도는 인장강도와 신율을 상온과 180℃에서 측정하고, 조도계와 전자현미경을 이용하여 표면을 관찰하였다.

2. 실험방법

3. 실험결과

동박 제조설비는 그림 1과 같이 우측에 보조 탱크와 좌측의 제박조로 크게 구분되며 보조탱크에는 펌프와 필터 및 온도를 유지시키는 센서가 있다. 제박조는 도금이 실시되는 셀이 중앙에 있고, 뒷면의 펌프에 의하여 황산 구리 용액이 순환되며, 도금셀에는 정류기를 통하여 전원이 공급된다. 제박조와 보조 탱크와 용액이 순환은 상단부에 설치되어 있는 Control Box에서 조정한다. 전극은 불순물이 묻어 있는지 확인하고 불순물은 다

동박의 두께가 각 조건하에서 이론적으로 50μm가 되도록 전류의 인가시간과 전류밀도등을 계산하였다. 전류 밀도는 10, 15A/dm<sup>2</sup>이며, 첨가제 투입 후 경과 시간은 30분하에서 첨가제 농도에 따른 동박 두께를 그림

2에 나타냈다.

이 결과로부터 동박의 두께는 첨가제의 농도에 의존되는 것을 알 수 있었으며, 특히 전류밀도가 낮은 경우가 두께가 얇아짐을 알 수 있었다. 이때 동박의 두께 측정은 시료내에서 9곳을 측정하여 평균을 하였다. 전류 밀도 10A/dm<sup>2</sup>의 10ppm하에서 동박의 두께가 크게 증가된 것은 편층의 발생에 의한 것으로 예상된다.

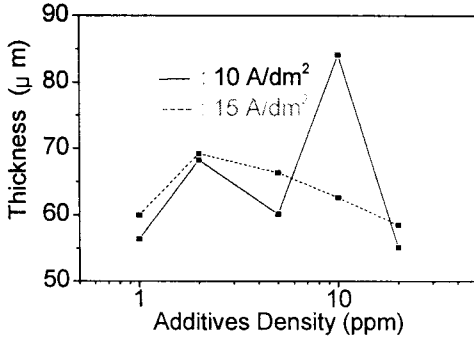


그림 2. 동박두께의 첨가제 농도의존성  
Fig. 2. Density dependence of copper foil thickness

두께가 모든 범위에서 이론적인 계산치 보다 실측된 동박의 두께가 모든 범위에서 높게 나타나는 이유는 두께 측정이 무게 중량을 통하여 환산된 값이 아니라 마이크로미터를 이용하여 측정하였기 때문에 나타난 현상으로 생각된다. 또한 동박의 표면 조도가 크게 됨으로 마이크로미터 측정중에 이론치 보다 증가된 결과 얻어진 것으로 판단된다. 표면에 형성된 산 형태의 nodule의 분포가 불균일 할수록 이론치 보다 증가된 값의 동박 두께를 얻게 될 것으로 예측할 수 있다.

따라서 첨가제의 농도가 증가함에 표면조도가 감소할 것으로 예상되는데 이에 대한 보다 자세한 설명은 다음에 언급할 표면조도 및 표면조직 사진 관찰결과를 비교하면서 언급한다.

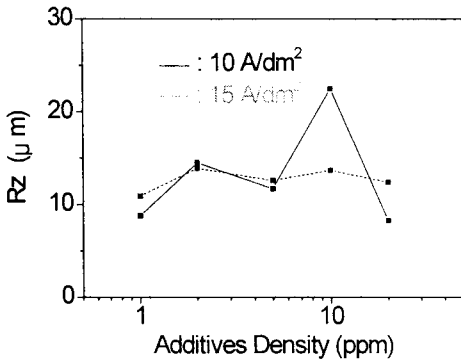


그림 3. 표면조도의 첨가제 농도의존성  
Fig. 3. Density dependence of additives of surface luminance intensity

다음에는 동박의 표면 상태를 평가하기 위한 표면 조도의 첨가제의 농도의존성을 그림 3에 나타내었다. 조도는 낮은 전류밀도에서 낮아지며, 15A/dm<sup>2</sup>에서는 균등한 조도를 보이고 있으나, 10A/dm<sup>2</sup>에서는 불균일한 결과

가 얻어졌다. 이와 같은 결과는 전해과정에 있어서 전류 밀도의 전해액 온도등의 불안정조건으로 인하여 얻어진 결과로 예측하고 있다. 또한, 표면조도는 농도가 높아지고, 전류의 밀도가 낮아짐에 따라서 낮아지는 경향을 보이고 있다. 20ppm의 농도하에서 표면조도의 차는 현저하게 나타나고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이와같이 조도가 낮아지는 경향은 동박의 표면상태는 첨가제의 농도와 전류의 밀도를 밀접한 관련성이 있는 것으로 사료된다.

다음에는 이와 같이 얻어진 각 동박에 대한 기계적인 특성을 상온과 고온 하에서 각각 측정하였다. 동박의 인장강도와 신율은 PCB의 열팽창등에 의해서 발생하는 기계적인 응력의 평가를 위한 것으로, 특히 고온하에서의 기계적인 특성은 전자회로의 고집적화와 함께 중요한 특성이다. 또한 동박의 표면 조도는 기계적인 특성에 깊은 영향을 미치는 것으로 다음에는 각 농도별 기계적인 특성을 평가 하였다.

그림 4는 상온하에서 인장강도와 농도의존성을 나타냈다. 유기물 첨가제의 농도가 낮은 1, 2, 5ppm이하에서는 인장강도와 인가전류의 의존성을 보이나, 고농도에서는 보이지 않고 있다. 또한 첨가제의 효과는 5ppm 이상에서는 인장강도의 향상을 보이지 않고 있음을 알 수 있다.

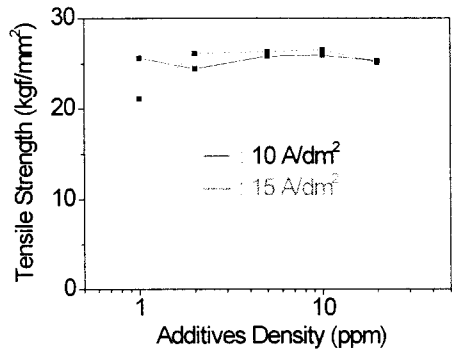


그림 4 인장강도의 첨가제 농도의존성  
Fig. 4. Density dependence of additives of tensile strength

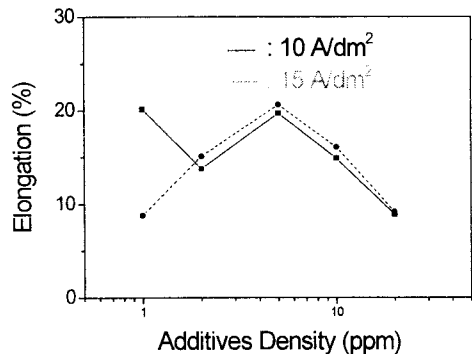


그림 5 신율의 첨가제 농도의존성  
Fig. 5 Density dependence of additives of elongation

다음에는 상온하에서 동박의 신율을 그림 5에 나타냈다. 결과로부터 알 수 있는 신율은 5ppm에서 피크

를 나타내고, 농도가 증가됨에 따라서 감소하는 경향을 보인다. 신율의 전류의존성은 높은 전류 밀도 하에서 크며, 1ppm하에서는 작아지는 결과가 얻어졌다. 이같은 결과로부터 신율은 전류밀도와 첨가제의 농도에 의존되는 것을 확인 할 수 있었다.

다음에는 고온(180℃)하에서 기계적인 특성을 평가하였다. 그림 6은 인장강도의 결과를 나타냈다. 인장강도는 실온에 비해서 40%정도 감소되는 결과가 얻어졌으며, 첨가제의 농도의 의존성을 보이지 않고 있다. 이같은 결과는 고온 하에서의 인장강도는 첨가제의 효과가 나타나지 않고 있음을 암시하고 있다.

그러나, 인장강도는 고온하에 실온보다는 낮으나 일정한 결과는 첨가제 효과 보다는 동박의 특성을 나타내고 있는 것으로 사료된다. 또한 인장강도의 감소는 이미 보고 되어진 결과에 비해서 작다는 것을 알 수 있었으며 [2], 따라서 첨가제의 종류에 따른 효과가 얻어졌다.

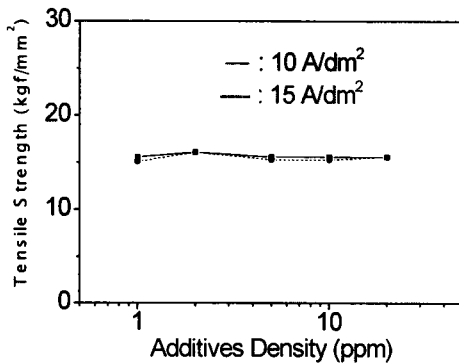


그림 6. 고온(180℃)하에서의 인장 강도  
Fig. 6 Density dependence of additives of tensile strength

다음은 고온하에서 신율의 첨가제의 농도의존성을 평가하였다. 그림 7은 고온하에서 동박의 신율의 농도의존성을 나타냈다. 고온하에서 신율은 인가 전류밀도의 의존성을 보이고, 특히 전류밀도가 증가는 신율을 향상시키고 있음을 알 수 있었다. 고온에서의 신율은 실온에 비해서 큰 감소가 나타나지 않는 것을 확인 할 수 있었다. 신율은 열팽창의 특성과 직접적으로 연관되는 것으로 PCB의 신뢰성을 좌우하는 기계적인 물성이다.

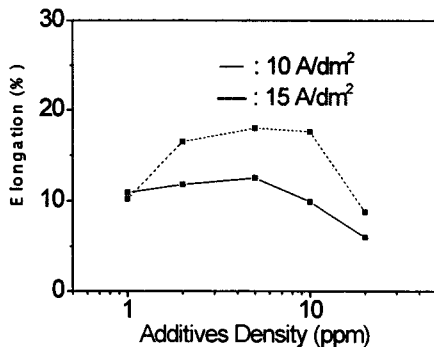


그림 7. 고온(180℃)에서의 신율  
Fig. 7. Density dependence of additives of elongation at high temperature

다음에는 전해 동박의 표면을 SEM을 이용하여 2000배의 배율로 촬영하였다. 사진1은 첨가제의 농도에 따른 표면 상태이며, 농도가 증가됨에 따라서 입자의 크기가 변하고 있음을 알 수 있었으며, 5ppm에서 가장 입자의 크기 및 분포가 균등하게 보이고 있다.

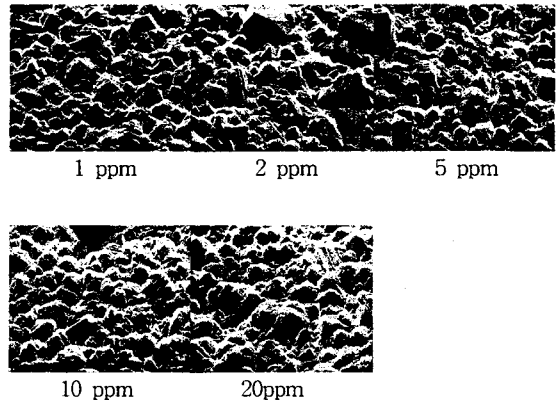


사진 1. 첨가제농도와 표면조도  
Photo 1. Additives density and surface roughness

#### 4. 결 론

전해 동박의 기계적 특성과 표면의 상태를 좌우하는 조건중에 하나로서 전해액내에 첨가되는 첨가제의 종류와 농도이다. 본 연구에서 얻어진 결과는 본 실험에서 사용한 유기 첨가제는 1 ~ 20ppm의 농도를 사용하여, 각각의 특성을 평가한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다. 동박의 두께는 첨가제의 농도가 증가될수록 감소하는 경향을 나타내며, 표면 조도는 5ppm에서 가장 낮고, 일정한 분포를 나타냈다.

동박의 기계적 특성은 농도의 증가와 함께 인장강도는 큰 변화를 보이지 않고 있으나, 신율은 5ppm에서 피크를 나타내고, 감소하는 결과가 얻어졌다. 또한, 고온하에서 인장강도는 실온에 비해서 40%감소를 보인다. 첨가제의 농도 의존성을 보이지 않는다.

고온하에서 신율은 실온에 비해서 큰 저하를 나타내지 않는다. 이같은 특성들은 전해 동박의 전해액에 유기 첨가제 효과를 나타내는 것으로 예측되며, 신율 및 표면 조도의 관점에서 최적 제박조건은 갖는 5ppm부근의 유기첨가제의 농도가 적정함을 알 수 있었다.

#### (참 고 문 헌)

- [1] 과학 기술처 연구 보고서, "박막 PCB에 관한 연구" 1992
- [2] 이관우 외, "유기물 첨가에 의한 전해 동박의 특성", 2001년도 전기전자재료학회 춘계 학술대회는문집 pp88-91
- [3] T.G. Steebe, F.H. Hammad and M.L. Rudee, *Electrochimica Acta*, vol.9, 925 (1964)
- [4] D. Anderson, R. Haak, C.Ogden, D. Tench and J White, *J. Applied Electrochem*, 15, 631(1985)
- [5] B.E. Conway and J.O M. Bockris, *Proc. Ro. S occ.*, 248 (1958) 394
- [6] B. E. Conway and J. O M. Bockris, *Electrochim. Acta*, 3 (1960) 340