

## 구리 전착층에 미치는 콜로이드실리카 및 음극 Pre-Coating의 영향

이상백 · 윤정모\*\* · 박형호\*\*\* · 배인성\*\*\* · 김병일\*

순천대학교 자동차부품 및 소재연구개발센터

\*순천대학교 재료금속공학과

\*\*전북대학교 금속공학과

\*\*\*희유금속소재연구소

### Effect of Colloidal Silica and Pre-Coating of Cathode on Copper Electrodeposited Film

Sang-Baek Lee, Jeong-Mo Yoon\*\*, Hyeoung-Ho Park\*\*\*, In-Seoung Bae\*\*\* and Byung-Il Kim\*

Research and Development Center for Automobile Parts and Materials, Suncheon National University

\*Dept. of Material and Metallurgical Engineering, Suncheon National University

\*\*Dept. of Metallurgical Engineering, Chonbuk National University

\*\*\*Korea Research Institute of Rare Metals(KIRaM)

(2001년 4월 12일 받음, 2001년 6월 15일 최종수정본 받음)

**초 록** 황산구리 전해욕에 분산제인 콜로이드 실리카( $\text{SiO}_2$  현탁액)를 첨가시키는 분산도금의 방법과 Au pre-coating을 이용하여 음극에 석출하는 전해 석출물의 결정구조, 표면형상, 결정방향 등의 변화를 검토하였다. 실리카 분산 및 Au pre-coating에 의하여 전해 석출피막의 결정입자가 미세화 되고, 균일하게 성장된 물론, 결정 수가 증가하였다. 콜로이드 실리카의 분산 효과에 의해서 전해 석출피막의 경도가 대략 15%까지 상승하였다. 또한 콜로이드 실리카를 분산시킨 구리 전착층의 X-선 회절패턴이 (111)면, (200)면과 (311)면이 거의 소멸되어 우선 방위가 (111)에서 (110)면으로 변화되었다.

**Abstract** The crystal structure, surface morphology and preferred orientation of the copper electrodeposit were investigated by the using sulfate bath with  $\text{SiO}_2$  suspensions and the cathode substrate Au sputtered. As by the addition of colloidal silica in copper electrolytic bath and Au pre-coating on substrate, the crystal particles of deposits was fined-down, made uniform and the account of particles were increased. Hardness of copper electrodeposits with colloidal silica increased about 15% in comparison with that of pure copper deposit film and (111), (200) and (311) plane of X-ray diffraction patterns were almost swept away, so preferred orientation of the copper deposits changed from (111) to (110) plane by codeposit  $\text{SiO}_2$  and precoating the substrate.

**Key words**: copper electrodeposit,  $\text{SiO}_2$  suspensions, Au sputtered, colloidal silica

### 1. 서 론

전해동박은 기계적으로 제조한 동박(압연 동박)에 비하여 순도가 좋고, 전해조건을 변화시켜 기계적, 화학적 성질을 바꿀 수 있으며 후처리가 용이하다는 이점이 있다.

동박은 어떤 절연기판을 쓰느냐에 따라 페놀수지 기관용과 에폭시 수지 유리 섬유기관용 전해 동박으로 구분 할 수 있다. 페놀수지 기관용 동박은 가정용(TV, 라디오, 완구류 등) PCB(Printed Circuit Board)에 사용하고 에폭시수지 유리섬유 기관용은 산업용(컴퓨터, 전신전화, 교환기기, 자동제어기기, 항공기 등)에 사용된다. 산업용에 쓰이는 동박은 사용하는 곳이 다양함에 따라 그 동박 자체에 요구되는 사양이 다양하다. 다층기판에 사용되는 고온고연신율(High Temperature Elongation : HTE)동박, 임피던스(Impedance) PCB용에 쓰이는 LP 동박, 전자부품 소형화 요구에 부합하는 극박막(Ultra-thin)동박 등이 있다. 이차

림 전자산업이 발달함에 따라 동박 수요가 증가하고 다양화 되고 있다.<sup>1)</sup>

한편, 산업용 및 민생용의 전자부품의 소형화 및 경량화가 지속적으로 진행됨에 따라서 이러한 전자부품에 사용되는 인쇄회로기판의 소형화 및 다층화가 급속도로 진행되고 있다. 이에 따라 PCB의 회로를 구성하는 동박의 두께는 더욱 극박화가 요구되며, CCL(Copper Clad Laminate) 및 PCB 제조 조건은 더욱 혹독하여지고 있는 실정이고, 제조 조건이 혹독하여짐에 따라 전해동박(Electrodeposited Copper Foil)의 표면형상, 물성 및 화학적 특성의 지속적인 개선이 요구되고 있다.<sup>2,3)</sup>

따라서 본 연구에서는 황산구리 도금욕에 분산제로서 콜로이드 실리카( $\text{SiO}_2$  현탁액)를 첨가시키는 분산도금법과 구리 전해석출 전, 스퍼터링의 방법으로 Au pre-coating하여 음극에 석출하는 전해 구리석출물의 결정구조, 표면형상, 물리적 특성 등을 조사하였다.

Table 1. Chemical composition of Specimen

STS 304L	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	etc
	≤0.030	≤1.00	≤2.00	≤0.045	≤0.030	18.00~20.00	9.00~13.00	-

Table 2. Standard electrolysis condition

Bath Composition	Operating Conditions
CuSO <sub>4</sub> · 5H <sub>2</sub> O : 309g/ℓ	Amount of Charge : 6kC/dm <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 66.55ml/ℓ	Cathode Current Density : 50A/dm <sup>2</sup>
HCl : 20ppm	Bath Temperature : 50℃
gelatin : 2ppm	Cathode : STS 304L (1×2cm <sup>2</sup> )
SiO <sub>2</sub> (Colloidal Silica) : 0~20ml/ℓ	Anode : Pt plate (1×2cm <sup>2</sup> )
	Agitation Speed : 300 RPM

## 2. 실험 방법

### 전해조건 및 장치

Table 1, 2에 모재로서 사용된 스테인레스 304L의 화학적 조성 및 전해액의 기본 조성과 전해조건을 나타냈다.

Fig. 1에는 실험에 사용된 장치의 개략도를 나타냈다. 전해조는 전해 석출과정에서 발생하는 잔재물 및 불순물의 오염을 최소화하기 위해서 음극실과 양극실이 석영 필터로 분리된 500ml 용량의 유리체를 사용하여 극간 거리는 3cm로 유지하였으며, 음극은 전착되는 면적을 균일하게 하기 위해 구리선으로 납땜하여 연결하고 피도금부 이외의 부위에 에폭시계 수지로 절연처리 하였다. 또한 전해액 온도를 일정하게 유지하기 위해 자동온도장치를 사용하였고, 전해전원은 정전류 직류전원 공급장치(Metronix, Model 592c)를 사용하였으며 전류계(FLUKE 8050A)로 보정하였다.

분산제인 SiO<sub>2</sub> 현탁액(Colloidal Silica; 콜로이드 실리카, Nissan Chemical Industries, Snowtex-O)은 pH 2-4, 평균 입자 지름 10-20nm, 점성은 25℃에서 3mPa · s 이하의 성질들을 가지며, 외관은 맑은 유백광색이었다.

Au pre-coating을 위해서는 Cressington Sputter Coater 108, Cressington Thickness Monitor MTM10을 사용하여 10~100Å의 조건으로 스퍼터링을 하였다.

### 분석 및 평가

소정의 실험이 종료된 후 구리 전착층을 음극 모재에서 박리(peeling off)하여 순수로 세척, 건조시킨 후 소량 채취하여 묽은 질산으로 용해한 후 다시 회석하였다. 이 용액을 ICP-AES(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy, Thermo Jarrell ASH Co. Model: IRIS Advantage)를 이용하여 구리 전착층에 흡착된 실리카의 양을 조사하였다.

또한 SEM(JEOL, JSM-5900)을 이용하여 전착층의 표면 및 단면 형상과 결정 크기 등을 관찰하였으며, 동박 산(mountain)의 피크 크기를 관찰하기 위해 경사 각도를 45°로 조정하였다.

전착층의 구조와 결정방위는 X-Ray Diffractometer

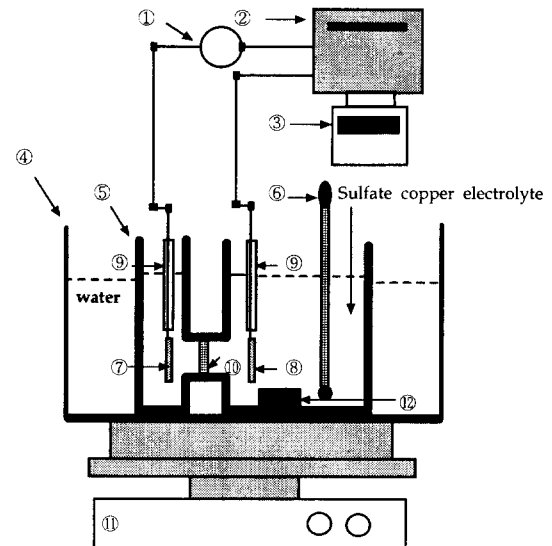


Fig. 1. Schematic representation of the equipment for Copper electrodeposition

- ① Ammeter      ② D.C. Power supply      ③ Coulometer  
 ④ Thermostat    ⑤ Electrolytic cell      ⑥ Thermometer  
 ⑦ Anode          ⑧ Cathode                ⑨ Insulator(resin)  
 ⑩ Glass filter    ⑪ Heating mantle      ⑫ Magnetic Bar

(Rigaku, D-MAX), 표면 조도 측정을 위해서는 Surface Roughness Tester (Perthometer M4Pi, Mahr)를 사용하였다.

박리된 전착층(두께: 30μm)에서 음극 모재와 접착되었던 면을 50gf의 조건에서 미소 경도계로 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 전착층의 표면 관찰

Fig. 2는 황산구리 전해액내에 콜로이드실리카의 분산량 변화 및 음극 모재에 Au pre-coating 두께에 따라 전해 석출된 구리 피막의 표면 조직을 나타낸 것이다.

실리카 분산 및 Au-pre coating이 없는 (a)의 그림을 기준으로 볼 때, 콜로이드실리카의 첨가량이 증가함에 따라 결정입자의 크기가 불규칙해지고 결정입자가 미세화되며 기저면에 대한 수직성장의 규칙성이 감소하였다. ICP 분석결과, 전해액에 콜로이드실리카를 5ml/ℓ 분산하였을 때 전착층내 공식량은 20ppm, 10ml/ℓ → 20.2ppm, 20ml/ℓ → 20.25ppm으로 조사되었는데 전해액에 실리카의 분산량이 증가함에 따라 전착층에서 검출된 콜로이드실리카의 양이 미량 증가하였다. 이러한 공식은 전해액내의 구리이온이 음극으로 이동, 석출될 때 콜로이드실리카가 혼입된 것으로 교반력을 크게 할수록 증가하였다. 또한 콜로이드실리카가 첨가되면 전해액내에서 음극과전압 및 모재의 핵생성 사이트를 변화시키는 것으로 생각된다.

일반적으로 도금과전압이 낮은 상태에서는 결정입자의

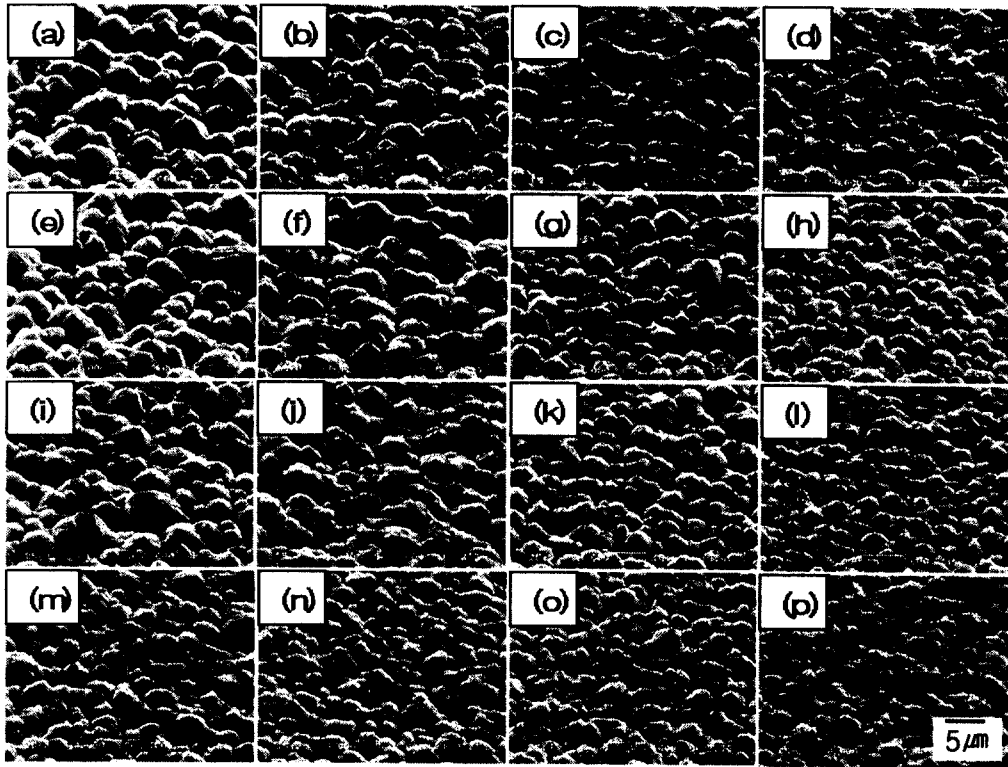


Fig. 2. Scanning electron micrographs of copper deposits with the amount of colloidal silica dispersed in the electrolyte and Au pre-coating on substrate

- |                                       |                                     |                                      |                                       |
|---------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| (a) SiO <sub>2</sub> -free, Au - free | (b) SiO <sub>2</sub> -free, Au- 10Å | (c) SiO <sub>2</sub> - free, Au-50 Å | (d) SiO <sub>2</sub> - free, Au-100 Å |
| (e) SiO <sub>2</sub> -5ml, Au-free    | (f) SiO <sub>2</sub> -5ml, Au- 10Å  | (g) SiO <sub>2</sub> -5ml, Au-50 Å   | (h) SiO <sub>2</sub> -5ml, Au-100 Å   |
| (i) SiO <sub>2</sub> - 10ml, Au- free | (j) SiO <sub>2</sub> -10ml, Au-10 Å | (k) SiO <sub>2</sub> -10ml, Au-50 Å  | (l) SiO <sub>2</sub> -10ml, Au-100 Å  |
| (m) SiO <sub>2</sub> -20ml, Au-free   | (n) SiO <sub>2</sub> -20ml, Au-10 Å | (o) SiO <sub>2</sub> -20ml, Au-50 Å  | (p) SiO <sub>2</sub> -20ml, Au-100 Å  |

크기가 조대하고 핵생성 수도 적게 나타난다. 그러나 실리카를 분산시킴에 따라서 결정입자의 크기가 미세화 되었으며, Au pre-coating의 두께가 증가함에 따라서 구리 결정입자 크기 역시 확연히 감소하였으며 결정입자수 또한 증가하였다. Au pre-coating이 핵생성 사이트를 증가시킴으로서 결정의 성장 속도보다는 핵의 생성 속도가 활발하게되어 결정의 수가 증가하고, 결정의 미세화가 촉진되는 결정성장 차폐 역할을 한 것으로 생각된다.

일반적으로 하지도금 목적으로 사용되는 pre-coating은 내식성, 내열성의 확보 및 열처리에 의한 합금도금의 목적으로 많이 사용되어 왔으며 근래에는 모재의 결정립에 따른 에피택셜(epitaxial) 차폐의 목적 및 음극의 leveling 효과를 위해 사용되는 경우가 많다. 프린트회로기판용 동박과 같은 전주(電鑄) 형태의 제품은 회전하는 드럼(drum: STS, Ti)에서 박리 되어 연속공정으로 제품이 생산되기 때문에 드럼의 표면 양상이 제품에 큰 영향을 끼친다. 따라서 pre-coating과 같은 연구를 기초로 하여 동박에 사용되는 드럼의 표면 양상을 연구하는 것도 동박의 품질을 높이는 데 좋은 결과를 줄 수 있을 것을 생각된다.

**전착층의 표면 조도**

전착층의 표면 양상을 정량적으로 조사하기 위해서 표면 조도계를 이용하여 표면조도를 관찰하였다. 표면조도 측정

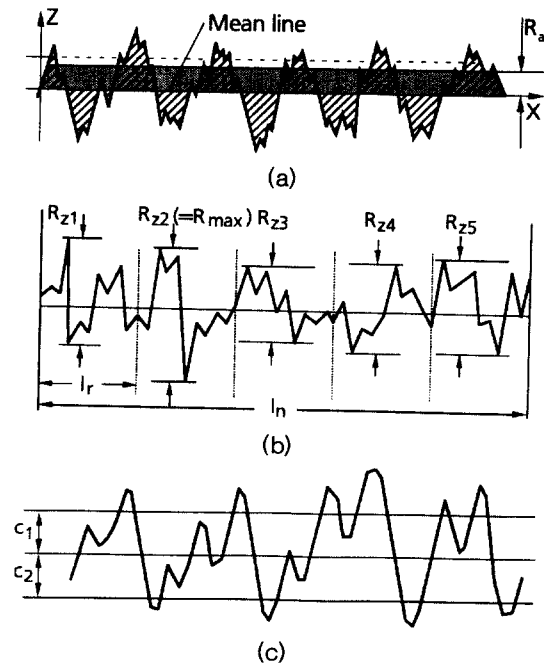


Fig. 3. R<sub>s</sub>, R<sub>z</sub>, P<sub>c</sub> parameters for roughness test of electrodeposited copper film

(a) R<sub>s</sub>, (b) R<sub>z</sub>, (c) P<sub>c</sub>  
 (\*Parameters according to DIN 4776)

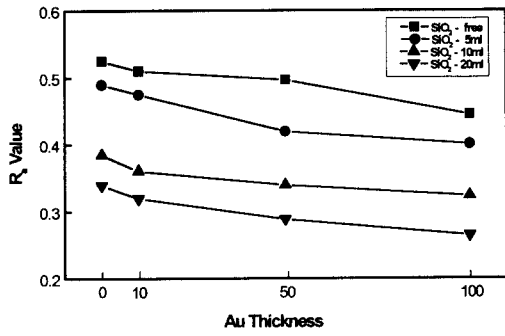


Fig. 4. The variation of R<sub>1</sub> value on the amount of the addition of colloidal silica suspension and the thickness of Au pre-coating

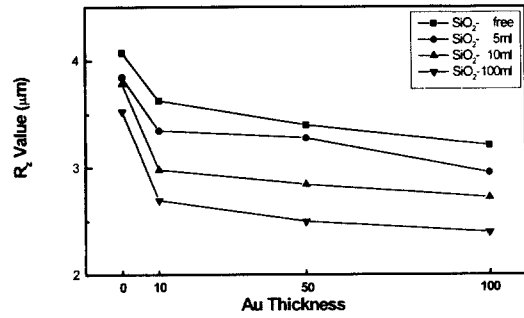


Fig. 6. The variation of R<sub>2</sub> value according to the amount of addition of colloidal silica suspension and the thickness of Au pre-coating

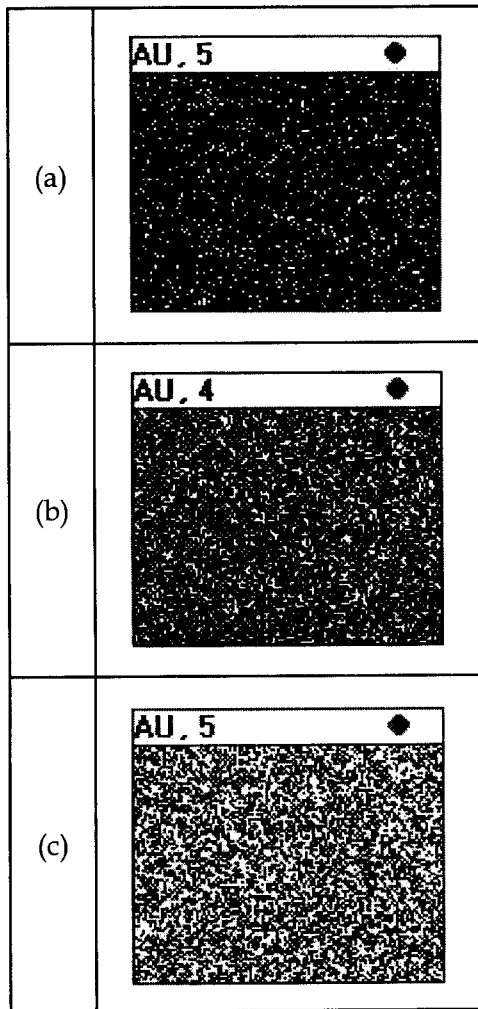


Fig. 5. X-ray mapping of the distribution of gold coated by ion sputtering on 304L stainless steel (a) 10A (b) 50A (c) 100A

을 위한 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, P<sub>c</sub>의 값의 대략적인 표시를 Fig. 3에 나타냈다.

Fig. 3(a)의 조도 평균 R<sub>1</sub>는 조도 profile의 세로좌표축의 절대값의 산술평균이며 (Z(x) : 조도 profile의 세로좌표 profile)

$$R_1 = \frac{1}{7} \int_0^7 |Z(x) dx| \quad (1)$$

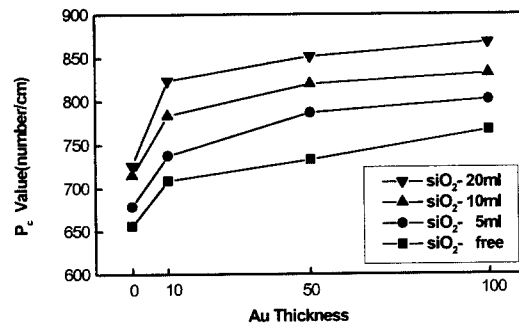


Fig. 7. The variation of P<sub>c</sub> value according to the amount of addition of colloidal silica suspension and the thickness of Au pre-coating

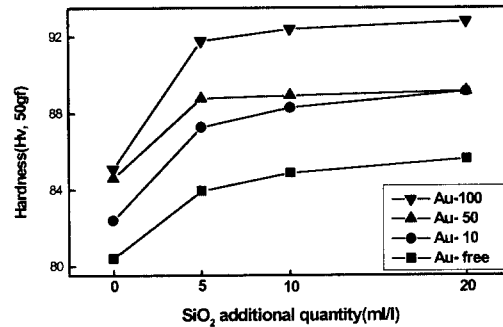


Fig. 8. The variation of Hardness according to the amount of addition of colloidal silica suspension and the thickness of Au pre-coating

Z(x) : 조도 profile의 세로좌표 profile

(b)의 단일 조도 깊이 R<sub>2</sub>는 샘플 길이 안에서 가장 높은 피크와 가장 깊은 골 사이의 수직 거리를 나타낸다.

$$R_2 = \frac{1}{n} (R_{21} + R_{22} + \dots + R_{2n}) \quad (2)$$

(c)의 피크 갯수 P<sub>c</sub>는 레벨 C<sub>1</sub>영역에서 높은 profile과 레벨 C<sub>2</sub>영역에서 가장 낮은 profile이 연속적으로 교차하는 단위 cm당 조도 profile 원소의 개수이다.

Fig. 4에 콜로이달 실리카의 분산과 Au pre-coating을 함께 병행하여 얻어진 전착층의 표면조도를 나타냈으며 Fig. 5에 X-ray mapping을 통한 Au의 분포를 나타냈다.

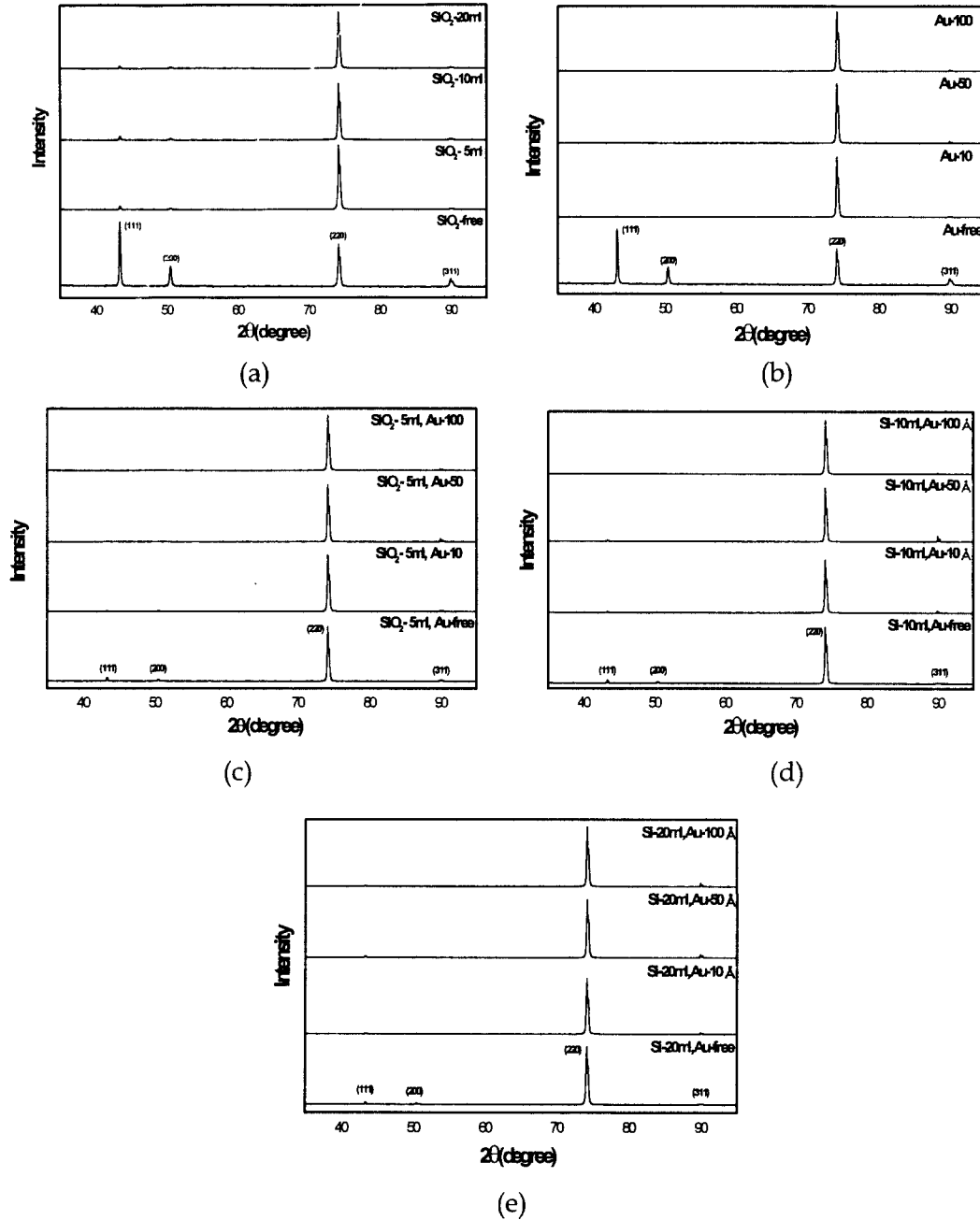


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of electrodeposited Cu film (a) 0~20ml/ℓ silica (b) 0~100Å Au pre-coating (c) 5ml/ℓ silica + 10~100Å Au pre-coating (d) 10ml/ℓ silica + 10~100Å Au pre-coating (e) 20ml/ℓ silica + 10~100Å Au pre-coating

Au pre-coating층의 두께 및 실리카의 분산량이 증가함에 따라서 R<sub>s</sub>값이 감소하였다. 수치적으로는 0.525에서 0.265로 약 50% 정도 감소하였으며 두 방법에 의해서 전착층 표면의 피크(산의 크기)가 전체적으로 감소하고, 균일한 전착층을 얻을 수 있으며 Fig. 2의 결과와 일치한다고 볼 수 있다.

조도 깊이 R<sub>s</sub>은 측정된 길이 안에서, 가장 큰 피크와 가장 깊은 골사이의 수직 거리를 나타내는 값이다. Fig. 6와 같이 실리카의 분산량 및 Au pre-coating 두께가 증가함에 따라 R<sub>s</sub>값이 감소하였으며, 분산제를 첨가하지 않았을 때와 20ml 정도 첨가하였을 때를 비교할 경우 R<sub>s</sub>값이 현저하게 감소하였다.

P<sub>c</sub>값은 측정된 길이 안에서 어느 정도 일정한 결정의 산의 수를 나타내는 값으로서, Fig. 7은 실리카 분산과 Au pre-coating을 병행하여 얻어진 전착층의 P<sub>c</sub>값을 나타낸 것이다.

실리카를 분산하였을 때 단위 cm당 산 개수의 최대값은 726.5이였지만, Au 스퍼터링을 하였을 때의 최대값은 767이였다. 따라서 SiO<sub>2</sub>를 분산하는 것보다 Au 스퍼터링을 하는 것이 더 큰 핵생성 효과를 가진다고 판단된다.

#### 전착층의 경도 변화

Fig. 8은 전해욕에 콜로이드 실리카의 분산과 모재에 Au pre-coating을 함께 병행하여 얻어진 전착층의 경도값

을 나타낸 것이다.

그림에서와 같이 실리카의 양과 Au pre-coating층의 두께가 증가함에 따라 경도값이 증가하였다. 순구리 전착층과 비교해 보면, 80.4에서 92.8로 약 15% 이상 향상되었으며 실리카를 5ml 첨가하였을 때 경도 상승폭이 크게 증가하고 그 이후는 경도 상승폭이 크지 않았다. 또한 10A의 Au pre-coating에 의해 큰 경도상승이 이루어졌으나 pre-coating두께가 증가함에 따라 경도값 상승폭이 크지 않았다. 이러한 경도상승의 효과는 실리카 분산에 따라 결정입자의 미세화 및 구리 피막층에 흡착된 실리카 고유의 특성은 물론 Au pre-coating에 따라 구리 피막층의 결정입자의 미세화에도 기인하는 것으로 생각된다. 일반적으로 전해 석출 피막을 얻고자 할 때 모재의 표면상태에 따라서 기계적, 화학적, 전기화학적 연마는 물론 탈지, 산세 등의 전처리 작업을 수행한다. 그러나 연마작업의 불량 및 부적절한 탈지, 산세 처리 등은 핏트, 흑점, 석출물 및 모재의 찌꺼기 등을 발생시켜 최종 도금제품까지 영향을 끼치게 된다. 본 실험에서의 Au pre-coating은 결정립에 따라 구리 결정이 수직 성장하는 씨앗층(seed layer)의 역할과 동시에 표면결함을 감소시키는 표면개질의 역할도 가능하기 때문에 이에 따른 구리 결정의 균일한 분포가 경도를 상승시키는 요인으로도 해석할 수 있다.

#### 전착층의 결정 배향성

Fig. 9은 전해욕에 콜로이달 실리카의 분산과 모재에 Au pre-coating을 함께 병행하여 얻어진 전착층 표면 결정의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다.

콜로이달 실리카를 첨가하지 않았을 때는 (111), (200), (110)과 (311)면의 방위 피크가 관찰됐으나, 콜로이달 실리카를 5~20ml/l 분산시키거나 Au pre-coating을 10~100A 두께로 처리한 전착층의 X-선 회절패턴에서는 (111), (200), (311)면이 거의 소멸되고 우선 방위가 (111)에서 (110)면으로 변화되었다. 이러한 결과로 볼 때, 콜로이달 실리카를 첨가하면 결정성장이 (110)면을 따라 진행되는 것으로 예상할 수 있으며 낮은 음극분극(낮은

음극 전류밀도, 높은 욱은과 금속이온 농도)일수록, 높은 표면에너지의 결정면이 전착층과 평행하게 된다는 사실과 부합된다. 왜냐하면 격자면의 표면에너지가 면심입방정 경우 (111), (311), (110)순으로 증가하기 때문이다.<sup>4,5)</sup>

#### 4. 결 론

황산구리 전해욕에 콜로이달 실리카를 분산시키는 분산 도금의 방법과 음극에 Au pre-coating을 하여 얻어진 구리 석출피막의 특성에 대해서 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 실리카 분산 및 Au pre-coating에 의하여 구리 석출피막의 결정입자가 미세화 되고, 균일하게 성장되었으며, 결정 수가 증가하였다.
- 3) 실리카 분산 및 Au pre-coating에 의해 전해 석출 피막의 경도가 약 15%까지 상승하였다.
- 4) 실리카 분산 및 Au pre-coating에 의해 구리 전착층의 X-선 회절패턴이 (111)면, (200)면과 (311)면이 거의 소멸되어 우선 방위가 (111)에서 (110)으로 변화되었다.

#### 참 고 문 헌

1. 강수영 : 구리 전착층의 도금집합조직과 재결정 집합조직의 관계, 서울대학교 대학원, (1994).
2. Maher Alodan, William Smyrl, Effect of thiourea on Copper dissolution and deposition, *Electrochem. Acta* **44**, (1998) 299-309.
3. Byng K. Sun, Thomas J. O'Keefe, Growth of electrolytic copper dendrites and their adhesion to an epoxy resin, *Surface and Coatings Tech.* **106** (1998) 44-52.
4. Kazuo MASE, Copper Foil, 基礎講演, 第3回, *PWB Base Materials*, (1993) 234.
5. V. Bursic etc., Copper corrosion with and without inhibitors, *J. Electrochem. Soc.*, **8**, (1991) 138.