

황산구리 전해욕의 전착피막에 미치는 콜로이드실리카의 영향

이상백 · 김병일* · 윤정모** · 박정현**

순천대학교 자동차부품 및 소재연구개발센터

*순천대학교 재료금속공학과

**전북대학교 금속공학과

Effect of Colloidal Silica on Electrodeposited Film from Copper sulfate Bath

Sang-Baek Lee, Byung-Il Kim*, Jeong-Mo Yoon** and Jeong-Hyun Park**

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

(2001년 3월 20일 받음, 2001년 4월 12일 최종수정본 받음)

초 록 황산구리 전해욕에 분산제인 콜로이드 실리카(SiO_2 현탁액)를 첨가시키는 분산도금의 방법을 이용하여 음극에 석출하는 전해 석출물의 결정구조, 표면형상, 결정방향 등의 변화를 검토하였고 내식성, 물리적 특성 또한 조사하였다. 콜로이드 실리카를 분산시킨 구리 전해욕의 석출피막의 특성에 대해서 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

전해 석출피막의 결정입자가 미세화 되고, 균일하게 성장됨은 물론, 결정 수가 증가하였으며, 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. 부식전위의 측면에서도 콜로이드 실리카의 함착 효과에 의해서 구리 전착층의 전위가 귀하게 이동하는 효과를 얻을 수 있었다.

Abstract We investigated change of crystal structure, surface morphology and crystal orientation of the electrodeposited film from dispersed SiO_2 suspensions (colloidal silica) copper sulfate bath and also corrosion potentials and physical specific properties. As addition of colloidal silica in copper electrolytic bath, the crystal particles on film was fined-down, made uniform and account of particles were increased. Hardness of copper electrodeposited film ascended about 15% and (111), (200) and (311) plane of X-ray diffraction patterns were almost swept away, so preferred orientation changed from (111) to (110) plane. Also, corrosion potential of electrodeposited copper film was noble with colloidal silica addition.

Key words : Electrodeposited film, Colloidal silica, Corrosion potential

1. 서 론

구리는 전도성과 연신율이 좋으며 내식성과 기계적 성질이 양호한 금속에 속하고 있어 이러한 성질이 요구되는 곳에 널리 사용되어 왔다. 최근에는 얇게 도금시켜 얻은 동박이 회로 기판의 도체소재로 많이 쓰이고 있다.

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 기판용과 에폭시 수지 유리 섬유기판용 전해 동박으로 구분할 수 있다. 페놀수지 기판용 동박은 가정용(TV, 라디오, 완구류 등) PCB(Printed Circuit Board)에 사용하고 에폭시수지 유리섬유 기판용은 산업용(컴퓨터, 전선전화, 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) PCB 용에 쓰이는 LP 동박, 전자부품 소형화 요구에 부합하는 극박막(Ultra-thin) 동박 등이 있다. 이처럼 전자산업이 발달함에 따라 동박 수요가 증가하고 다양화되고 있다.¹⁾

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.^{2,3)}

따라서 본 연구에서는 황산구리 도금욕에 분산제로서 콜로이드 실리카(SiO_2 현탁액)를 첨가시키는 분산도금법을 이용하여 음극에 석출하는 전해 석출물의 결정구조, 표면형

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

상, 결정방향 등의 변화를 검토하였고 내식성, 물리적 특성 또한 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 전해조건 및 장치

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

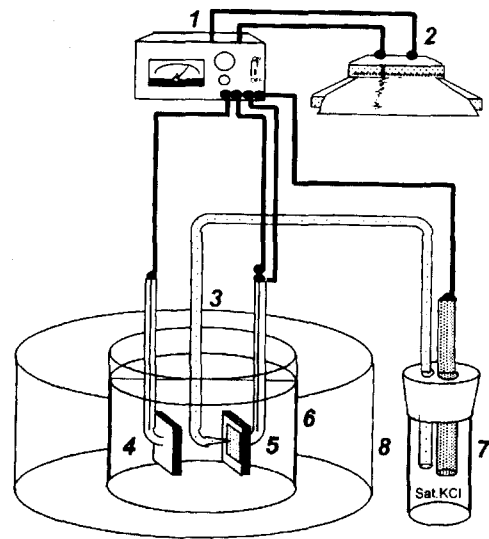
전해조는 음극실과 양극실이 석영 필터로 분리된 500ml 용량의 유리제였고 극간거리는 3cm로 고정하였으며, 음극은 전착되는 면적을 균일하게 하기 위해 구리선으로 납땀하여 연결하고 피도금부 이외 부위를 에폭시계 수지로 절연처리 하였다.

시편 전처리로서 수산화나트륨 12g/ℓ, 탄산나트륨 11g/ℓ의 혼합액을 사용하여 초음파 세척기 내에서 5분 동안 탈지 처리한 후, 질산 40%로 10초간 산세하였다. 욕온도를 일정하게 유지하기 위해 자동온도장치를 사용하였고, 전해전원은 D.C. Constant Current Power Supply (Metronix, Model 592c)를 사용하였으며 전류계 (FLUKE 8050A)로 보정하였다.

분산제인 SiO₂ 현탁액 (Colloidal Silica; 콜로이드 실리카, Nissan Chemical Industries, Snowtex-O)은 pH 2-4, 평균 입자 지름 10-20nm, 점성은 25°C에서 3mPa·s 이하의 점성질이었고, 외관은 맑은 유백광색인 것을 사용하였다.

2.2 분석 및 평가

소정의 실험이 종료된 후 구리 전착층을 음극모재에서 박리하여 순수로 세척, 건조 시키고 20mg을 채취하여 묽은 질산 100ml로 용해한 후 다시 2000ml로 희석하였다. 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 (Rigaku, D-MAX), 표면 조도 측정을 위해서는 Surface Roughness



1. D.C Constant current power supply
2. Recorder
3. Capillary
4. Anode
5. Cathode
6. Reference Electrode(Ag/AgCl)
7. Electrolysis Cell
8. Hotting Bath

Fig. 1. Experimental apparatus for Polarization Behavior

Tester (Perthometer M4Pi, Mahr)를 사용하였다. 콜로이드 실리카의 첨가에 따른 기계적 성질의 변화를 조사하기 위하여 시편의 경도는 미소경도측정기를 이용하였다. 박리된 전착층에서 음극 모재와 접촉되었던 면을 경도계로 측정하였고, 하중은 100gf로 하여 측정하였다.

전착층의 분극실험은 Potentiostat/Galvanostat (EG & G, model 273A)를 이용하여 전위는 -1.5~1.5V의 범위에서 전위 주사속도를 1mV/S로 인가하였다. 기준전극은 Ag/AgCl 전극을 사용하였으며 전해액 (3%, 염화나트륨 희석용액) 온도는 상온으로 유지하였다. 실험에 앞서 먼저 용액 속의 용존 산소를 제거하기 위해서 자력교반기로 용액을 교반하면서 질소가스를 1시간 동안 주입하였다. 분

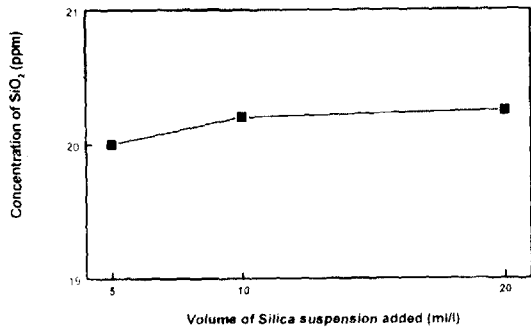


Fig. 2. The variation of the concentration of SiO₂ contained in the copper electrodeposited film depends on the amount of colloidal silica addition.

극실험에 사용된 장치를 Fig. 1에 나타냈다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 전착층의 표면 조직

Fig. 2에서와 같이 구리 전해욕에 콜로이드 실리카를 5 ml/l 분산하였을 때 전착층내 흡착량은 20ppm, 10ml/l 은 20.2ppm, 20ml/l 은 20.25ppm으로 조사되었다. 전해욕에 실리카의 분산량이 증가함에 따라 전착층에서 검출된 콜로이드 실리카의 양이 미량 증가하였으며 이는 전해욕내

의 구리이온이 음극으로 이동, 석출될 때 콜로이드 실리카가 같이 동반되는 (codeposited) 정전기적인 힘 (Electrostatic Force) 과 교반력에 의한 기계적인 효과에 기인하는 것으로 예상할 수 있다.

Fig. 3은 기본 전해욕에 콜로이드 실리카를 0~20ml 분산시킨 전착층을 SEM으로 관찰한 것이다.

Fig. 3의 (a)에서처럼, 분산제를 첨가하지 않았을 때는 전착된 구리 결정의 크기가 조대한 것과 미세한 것이 공존했으며, 산의 크기 역시 불규칙하였다. (b)~(d)에서는, 분산제를 첨가함에 따라 조대한 결정의 수가 감소하고, 결정의 크기가 균일하게 되며, 결정의 수가 증가하는 양상을 나타냈다. 또한, 산의 높이가 분산제의 첨가량이 증가할수록 감소하는 양상을 나타냈다.

이것은 첨가된 콜로이드 실리카가 결정 성장을 지연시킴으로서 결정을 미세화 시키고 단면적 당 결정의 수를 증가시키는 것으로 예상할 수 있다. 즉 교반 되는 전해욕내에서 구리 이온이 전착 되기 전, 음극 모재의 표면에 콜로이드 실리카 우선 흡착되어 구리 이온의 전착을 방해 또는 지연시키기 때문에 결정형태 및 크기가 변화할 수도 있으며, 음극표면을 보다 활성화한 상태로 변화시키거나 석출 핵생성 사이트를 증가시킬 가능성도 있다.

Fig. 4는 전해욕에 분산제인 콜로이드 실리카를 0~20

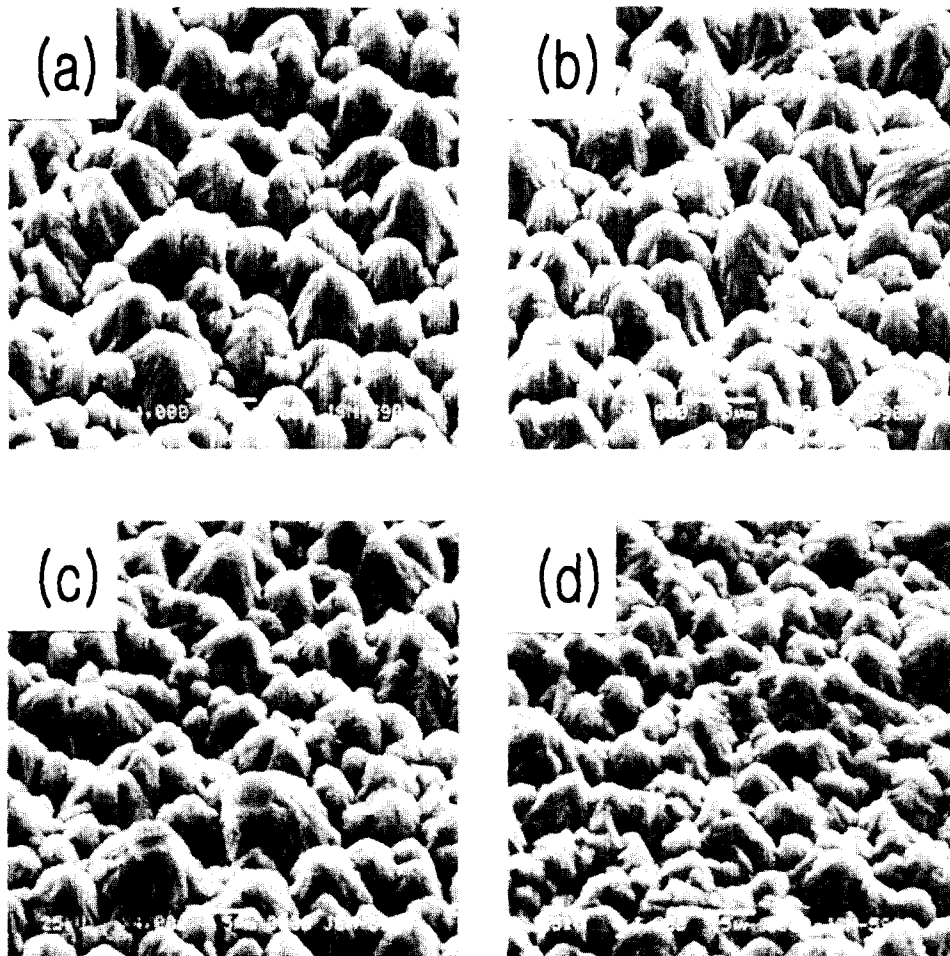


Fig. 3. SEM of copper deposits on the amount of the addition of colloidal silica (a) free (b) 5ml (c) 10ml (d) 20ml

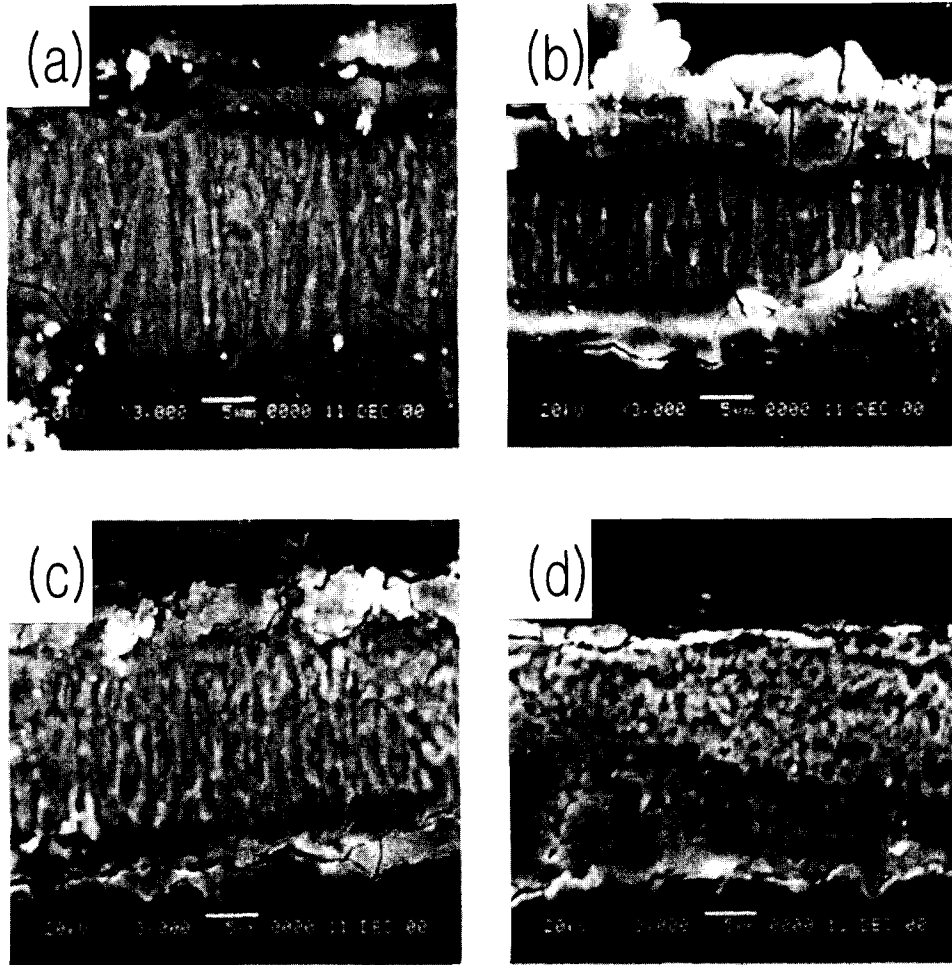


Fig. 4. SEM of the cross sectional of copper deposits on the amount of the addition of colloidal silica (a) free (b) 5ml (c) 10ml (d) 20ml

ml 분산시킨 전착층의 단면을 SEM으로 관찰할 것이다.

분산제를 첨가하지 않은 전착층의 단면 조직 Fig. 4(a)를 보면, 도금막내에서 수지상 형태로 성장하였고 첨가제를 5ml/l 첨가하여 얻은 전착층의 단면(b)는 (a)보다 도금막 두께가 감소하였다. (c)에서는 수지상과 미세한 입상 조직이 공존하는 양상을 나타냈다. (d)에서는 수지상 형태의 조직이 확연히 감소하였으며 미세한 입상 조직의 분포가 상대적으로 증가하였다. 역시 전해액에 콜로이드 실리카를 분산시킴으로서 구리 도금막이 수지상 형태로 성장하는 속도를 지연시키고 성장 조직 형태도 변화하는 것을 알 수 있다.

3. 2 전착층의 표면조도

전착층의 표면조도는 오차를 최소화하기 위해서 9회 측정하여 가장 큰 값과 가장 작은 값을 제외하고, 나머지 7회의 측정값으로 평균을 구하여 계산하였다. 표면조도 측정을 위한 R_a , R_s , P_c 의 값의 대략적인 표시를 Fig. 5에 나타냈다.

Fig. 5(a)의 조도 평균 R_a 는 조도 profile의 세로좌표축의 절대값의 산술평균이며($Z(x)$: 조도 profile의 세로좌표 profile) (b)의 단일 조도 깊이 R_s 는 샘플 길이 안에서의 가장 높은 피크와 가장 깊은 골 사이에서의 수직 거리를

나타낸다. (c)의 평균 조도 깊이 R_s 는 연속적인 샘플 길이의 단일 조도 깊이의 산술 평균값이다. 피크 개수 P_c 는 레벨 C_1 영역에서 높은 profile과 레벨 C_2 영역에서 가장 낮은 profile이 연속적으로 교차하는 단위 cm당 조도 profile 원소의 개수이며 R_s 값은 조도 profile의 모든 profile들의 영역의 산술 평균값을 나타낸 것이다.

Fig. 6에서 나타낸 바와 같이 콜로이드 실리카의 분산량이 증가함에 따라 R_s 값이 감소하였으며, 분산제를 첨가하지 않았을 때와 20ml 첨가하였을 때를 비교해보면, R_s 값이 약 40% 정도 감소하였다.

Fig. 7의 조도 깊이 R_s 은 측정된 길이 안에서, 가장 큰 피크와 가장 깊은 골사이의 수직 거리를 나타낸 것으로, 콜로이드 실리카의 분산량이 증가함에 따라 R_s 값이 감소하였으며, 분산제를 첨가하지 않았을 때와 20ml/l 첨가하였을 때를 비교해 보면, R_s 값이 현저하게 감소하였다.

Fig. 8은 분산제를 첨가하여 얻어진 전착층의 P_c 값을 나타낸 것이다. 콜로이드 실리카의 첨가량이 증가함에 따라서 P_c 값이 증가했으며, 결정 성장이 억제되고 핵 생성이 많아지게 되어 결정의 수가 증가한 것을 알 수 있다.

3.3 전착층의 경도변화 및 X선 회절 패턴

분산제인 콜로이드 실리카를 0~20ml/l 분산시킨 전착

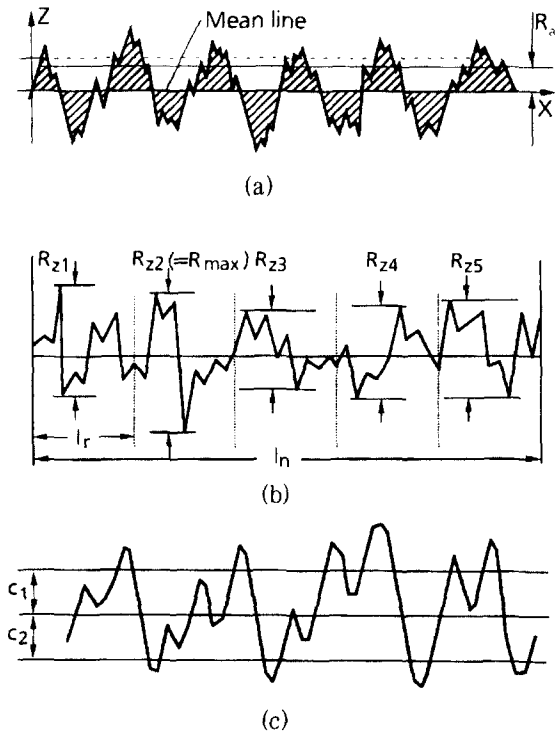


Fig. 5 R_a , R_z , P_c parameters for roughness test of electrodeposited copper film (*Parameters according to DIN 4776)

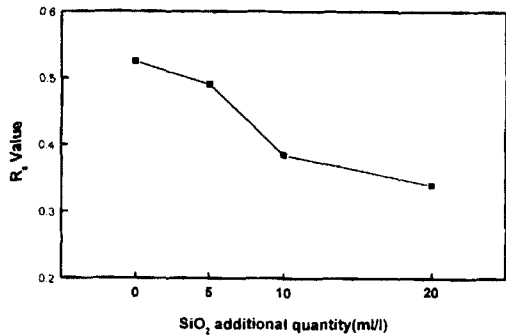


Fig. 6. The variation of R_a values on the amount of the addition of colloidal silica.

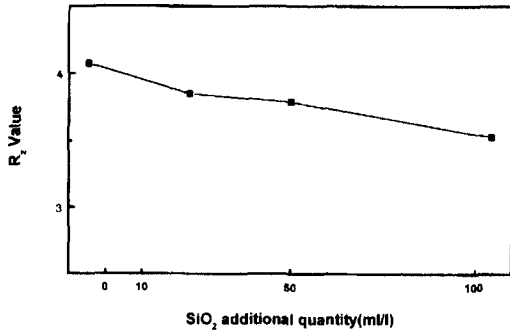


Fig. 7. The variation of R_z values on the amount of the addition of colloidal silica.

피막의 경도를 Fig. 9에 나타냈다.

분산제의 첨가량이 증가함에 따라 경도값이 83.94에서 87.34까지 값이 직선적으로 증가하고, 분산제를 첨가하지 않은 전착층보다 분산제를 첨가한 전착층의 경도가 약 10

% 정도 상승하는 효과를 나타냈다. 이것은 실리카가 분산되어 전착된 구리 결정과 결정사이에 존재하게 되어 전류가 국부적으로 집중되는 현상을 억제하여 결정입자의 조대화를 방해하고, 결정과 결정사이에 존재함으로써 콜로이드 실리카가 가진 고유의 특성에 의해 경도 상승을 가져온 것으로 생각된다.

Fig. 10은 콜로이드 실리카를 분산시킨 전착층의 X-선 회절 패턴을 나타낸 것이다.

콜로이드 실리카를 첨가하지 않았을 때는 (111), (200), (110)과 (311)면의 방위 피크가 관찰됐으나, 콜로이드 실리카를 5~20ml/l 분산시킨 전착층의 X-선 회절패턴에서는 (111), (200), (311)면이 거의 소멸되고 우선 방위가 (111)에서 (110)면으로 변화되었다. 이러한 결과로 볼 때, 콜로이드 실리카를 첨가하면 결정성장이 (110)면을 따라 진행되는 것으로 예상할 수 있다. 또한 낮은 음극분극(낮은 음극 전류밀도, 높은 옥은과 금속이온 농도) 일수록, 높은 표면에너지의 결정면이 전착층과 평행하게 된다는 사실과 부합된다. 왜냐하면 격자면의 표면에너지가 면심입방정 경우 (111), (311), (110) 순으로 증가하기 때문이다.^{4,5)}

3. 4 전착층의 부식전위

Fig. 11은 3% 염화나트륨 용액에서 콜로이드 실리카를 분산시킨 구리 전착층의 부식 전위를 나타낸 분극 곡선이다.

콜로이드 실리카를 분산시키지 않은 전착층의 평형전위는 약 -500mV 정도였지만, 콜로이드 실리카의 분산량이

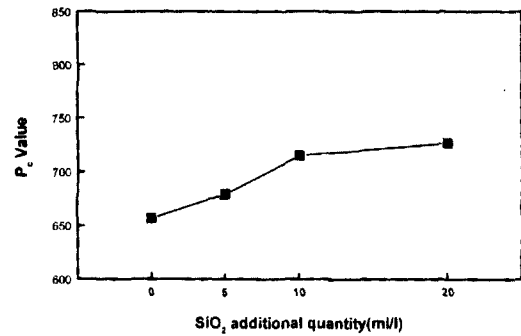


Fig. 8. The variation of P_c values on the amount of the addition of colloidal silica.

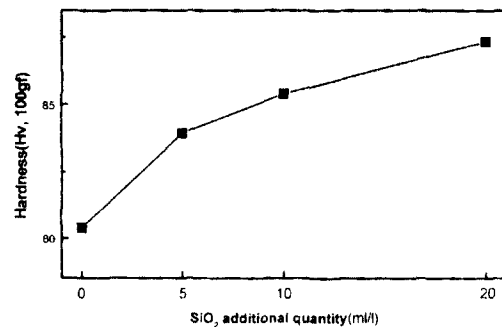


Fig. 9. The variation of Hardness on the amount of the addition of colloidal silica.

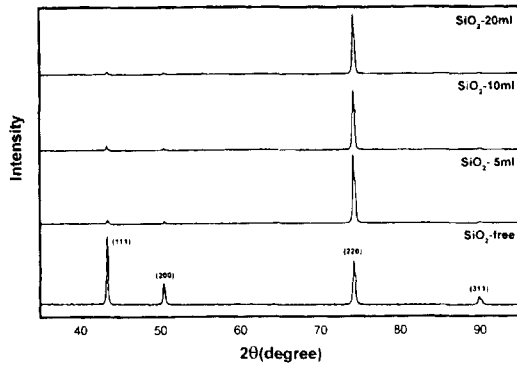


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of electrodeposited copper on the amount of the addition of colloidal silica.

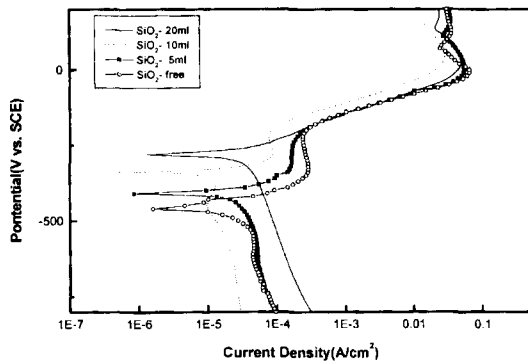


Fig. 11. Polarization curves of electrodeposited copper on the amount of the addition of colloidal silica.

5~20ml/l 로 증가함에 따라 평형전위가 -250mV 까지 증가하였다. 이러한 결과로 볼 때, 첨가량이 증가됨에 따라 부식전위가 noble하게 되었고, 이러한 사실에 대해서는 단순히 결정형태 및 조직 변화가 부식전위를 상승시킨다는 해석은 다소 무리가 있으며, 도금막 표면에서부터의 부식 작용이 다음 결정으로 부식되어오는 과정을 결정 조직내에 흡착된 콜로이달 실리카에 의해서 방해받거나 부식속도가 지연되기 때문으로 예상할 수 있다.⁶⁾

4. 결 론

콜로이달 실리카를 분산시킨 황산구리 전해욕의 석출피막의 특성에 대해서 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 콜로이달 실리카를 분산시킨 전해 석출피막의 결정입자가 미세화 되고, 균일하게 성장되었으며, 결정 수가 증가하였다.

2) 콜로이달 실리카의 분산 효과에 의해서 전해 석출피막의 경도가 대략 15%까지 상승하였다.

3) 콜로이달 실리카를 분산시킨 구리 전착층의 X-선 회절패턴이 (111) 면, (200) 면과 (311) 면이 거의 소멸되어 우선 방위가 (111)에서 (110)으로 변화되었다.

4) 콜로이달 실리카의 첨가 효과에 의해서 구리 전착층의 부식전위가 noble하게 되는 효과를 얻을 수 있었다.

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.
6. A. Takahashi and M. Kawaguchi, *J. society of Rubber Industry, Japan*, **231** (60) (1987).