

구리 전해도금 시 표면형상과 기계적 특성에 미치는 HEC효과

우태규 · 박일송 · 이현우 · 설경원[†]

전북대학교 공과대학 신소재공학부 및 공업기술연구소

The Effect of Hydroxy Ethyl Cellulose(HEC) on the Surface Morphology and Mechanical Characteristics of Copper Electrodeposition

Tae-Gyu Woo, Il-Song Park, Hyun-Woo Lee and Kyeong-Won Seol[†]

Division of Advanced Materials Engineering and Research Center of Industrial Technology,
Chonbuk National University, Chonju, Chonbuk, 561-756, Korea

(2006년 7월 25일 받음, 2006년 11월 15일 최종수정본 받음)

Abstract The purpose of this study is to identify the effect of additives and composition on copper surface morphology and mechanical characteristics by copper electrodeposition. Additives such as hydroxy ethyl cellulose(HEC), chloride ion were used in this study. Electrochemical experiments allied to SEM, XRD, AFM and four-point probe were performed to characterize the morphology and mechanical characters of copper in the presence of additives. Among various electrodeposition conditions, the minimum surface roughness of copper foil was obtained when electrodeposited at the current density of 200 mA/cm² for 68 seconds with 2 ppm of HEC. The minimum value of surface roughness(Rms) was 107.6 nm. It is copper foil is good for electromigration inhibition due to preferential crystal growth of Cu (111) deposited in the electrolyte containing chloride ions(10 ppm) and HEC(1 ppm).

Key words Electrodeposition, HEC, FPCB, Polyimide, Platinum.

1. 서 론

Flexible printed circuit board (FPCB)는 경성회로와는 달리 구부릴 수 있고 움직이는 회로를 구성할 수 있으며 3차원 회로구성 및 고밀도 배선을 형성할 수 있어 컴퓨터 및 주변기기, 통신장비, 의료장비, 우주항공용 전자장비 등에 널리 사용되고 있다.¹⁾ FPCB의 베이스 필름으로는 폴리이미드, 폴리에스테르, 유리섬유강화 에폭시 등을 사용하고 있는데, 이들 중 산, 염기의 화학적 환경에 대한 저항성이 크고, 고온에서도 사용이 가능하며, 낮은 유전상수, 큰 유연성 등의 장점을 갖는 폴리이미드 필름이 널리 사용되고 있다.²⁾ 전자부품, 전자소자가 소형화, 경량화, 고성능화 됨에 따라 FPCB 제조에 박막 공정이 많이 쓰이게 되었다. 박막공정을 이용한 다층박막 패키지, 마이크로 센서 등의 첨단부품과 FPCB 제조는 유전층 위에 금속박막을 증착함으로써 이루어지기 때문에 금속박막/유전층/금속박막 형태의 다층구조를 가지고 있으며, 이들 사이에는 많은 계면이 내재되어 있다.³⁾ 따라서 이러한 계면간의 결합력을 높이기 위한 많은 연구가 이루어지고 있다.^{4,5)}

구리 박막을 성장 시키는 방법으로는 전해도금, 화학 기상증착법, 스퍼터링법 그리고 열증착법 등이 있다. 이들 중 전기 도금은 금속박막 제조 시 스퍼터링, 열증착법⁶⁾과는 달리 진공을 필요로 하지 않는 점에서 시간과 비용을 절약 할 수 있다는 점과 도금에 쓰이는 전해액의 조성을 조절하거나 외부에서 인가해 주는 전위와 그에 따른 전극에서의 반응속도, 시간 등을 조절함으로써 결정립의 크기의 변화, 도금층의 두께를 조절할 수 있다는 장점을 가지고 있다.¹¹⁾ 또한 소량의 유기/무기 첨가제를 첨가하여, 도금용액의 조성의 변화가 거의 없으면서 표면의 균질도를 향상시키고, 결정의 크기 및 방향을 조절할 수 있으며, 도금층의 인성이나 경도 변화가 가능하다. 따라서 원하는 특성을 갖춘 박막제작을 위한 적절한 전해액의 조성 및 도금조건을 찾아내고, 유기/ 무기 첨가제를 첨가함으로써 얻을 수 있는 분성에 대한 효과와 그 조성을 정량화 할 수 있다면 전기적/기계적 특성이 좋은 재료를 쉽게, 다량으로 만들어 낼 수 있을 것으로 기대된다.

따라서, 본 연구에서는 전해도금 방법을 이용하여 염소이온과 hydroxy ethyl cellulose (HEC) 첨가제의 첨가량을 달리하여 구리 전착층의 전기적/기계적 특성에 미치는 효과에 대하여 연구하였으며, 이들 첨가제들을 복

[†]E-Mail : kwseol@chonbuk.ac.kr

합적으로 첨가하여 표면에 생성되는 도금층의 특성을 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편준비

본 실험에서 음극으로 사용한 폴리이미드 필름은 pyromellitic dianhydride/oxydianiline (PMDA/ODA)을 당량체로 한 미국 Du Pont사의 Kapton H 필름을 사용하였으며, 필름의 화학구조식을 Fig. 1에 나타내었다.¹²⁻¹⁴⁾ 면적 2×2 cm²인 폴리이미드 필름을 아세톤으로 세정한 후 상온에서 6일간 건조하였다. 폴리이미드 필름 위에 백금을 증착시키기 위하여 작류스퍼터를 사용하였으며, 초기 챔버의 진공을 0.02 mbar로 만든 다음, 아르곤 가스를 주입하여 증착 시 진공을 0.06 mbar로 유지 하였다. 백금 증착 시 바이어스는 30 mA로 300초간 증착하여 백금/폴리이미드 구조의 필름을 내산 테이프와 지지대를 이용하여 1 cm²의 면적만 전해액에 노출되도록 음극전극을 제작하였다. 양극은 그물형태의 백금전극(Pt, Ametek, U.S.A.) 을 이용하였다. 경도측정을 위한 시편은 음극을 면적 1 cm²인 티타늄 박막(99.7%, Alfa Aesar, U.S.A.) 을 이용하여 구리층의 두께가 25 μm가 되도록 전착하여 준비하였다.

2.2 도금 시스템

전해액은 500 cm³의 아크릴 커버가 있는 이중 자켓 비이커를 이용하여 전해액의 온도를 65°C(±0.5°C)로 일정하게 유지하였다. 기준전극은 Hg/Hg₂SO₄(+656 mV vs SHE)를 이용하여 전압을 측정하였다. 전해액은 초 순수 장치(Elix[®] 3, Millipore, U.S.A)를 이용한 증류수와 CuSO₄·5H₂O, H₂SO₄를 이용하여 Cu 100 g/L+H₂SO₄ 100 g/L 조성으로 제조하였다. 전극간 거리는 3 cm로 일정하게 유지하였으며, 첨가제와 Cu²⁺ 이온의 이동을 원활하게 하기 위하여 100 rpm으로 교반하였다. 첨가제 염소이온은 HCl를 이용하여 공급하였고, HEC는 분자량이

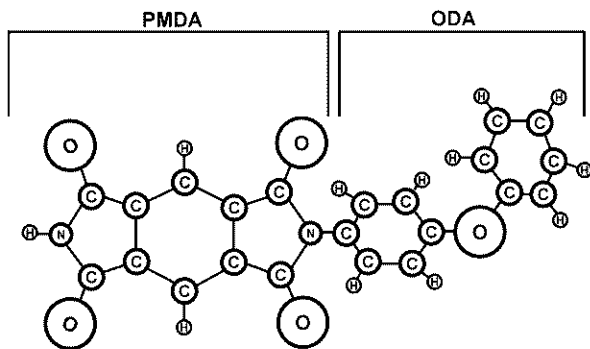


Fig. 1. Chemical structure of PMDA-ODA polyimide film.

Table 1. Kinds and amount of additives used in this study. (unit: ppm)

Additives groups		Cl-	HEC
No Additive	N A	0	0
HEC	H-1	0	1
	H-2	0	2
	H-3	0	3
	H-4	0	4
CH/HEC	CH-1	10	1
	CH-2	10	2
	CH-3	10	3

1,600,000~1,700,000인 제품을 사용하였다. 전해도금은 정전류방법을 사용하였으며, 이때의 전류밀도는 200 mA/cm²으로 일정하게 유지하여 약 5 μm 두께의 구리층을 형성하였다. 첨가제는 실험조건에 따라 개별적 또는 복합적으로 첨가하였으며, 이때의 첨가량과 실험조건을 Table 1에 나타내었다.

2.3 분석

전착층의 표면형상과 결정크기 및 결정구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, JSM-5900, JEOL, Japan), XRD(Dmax III-A type, Rigaku Co., Japan)을 사용하였으며, 표면조도와 비저항을 측정하기 위하여 AFM(BioScope, Digital Instruments, U.S.A.)과 four-point probe(CMT-SR1000N, AIT, Korea)장치를 사용하였다. 경도측정에는 마이크로 비커스 경도계(MHT-1, Matsuzawa Seiki, Co. Ltd., Japan)를 이용하였으며, 하중을 15초간 50 grf으로 가하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직

Fig. 2는 HEC의 첨가량을 달리하여 개별적으로 첨가한 경우와 염소 이온을 복합적으로 첨가하여 68초 동안 실험한 결과의 SEM 사진이다. HEC를 첨가한 H군은 NA군의 경우와 큰 차이점을 보이지 않았다. 그러나 염소이온 10 ppm에 HEC 첨가량을 달리하여 실험한 경우에는 HEC 첨가량이 2 ppm 이상인 경우에는 구리 결정이 전체적으로 고르게 분포하지 못하고 큰 홀들이 많이 생성되었다.

3.2 기계적 성질

3.2.1 표면조도측정(AFM)

Fig. 3은 정전류 방법을 이용하여 약 5 μm 두께의 구리층을 형성한 후 구리 표면을 AFM 장비를 이용하여 조도를 측정된 결과이다. HEC를 첨가한 전해액의 경우

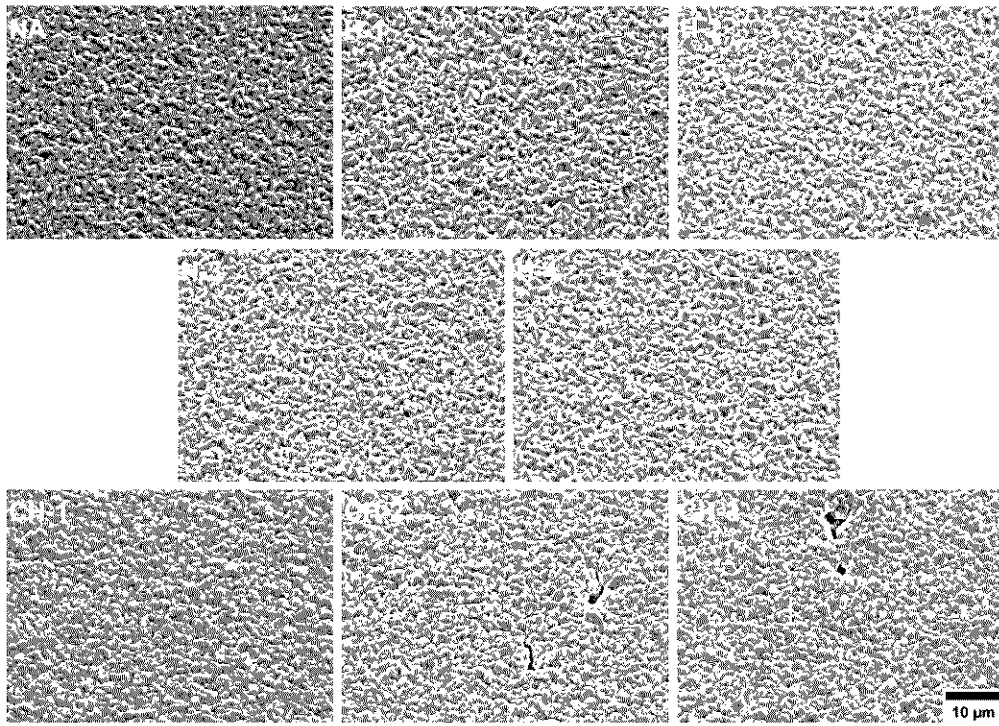


Fig. 2. SEM micrographs of copper deposited at various concentration of HEC and 10 ppm of chloride ion for 68 s.

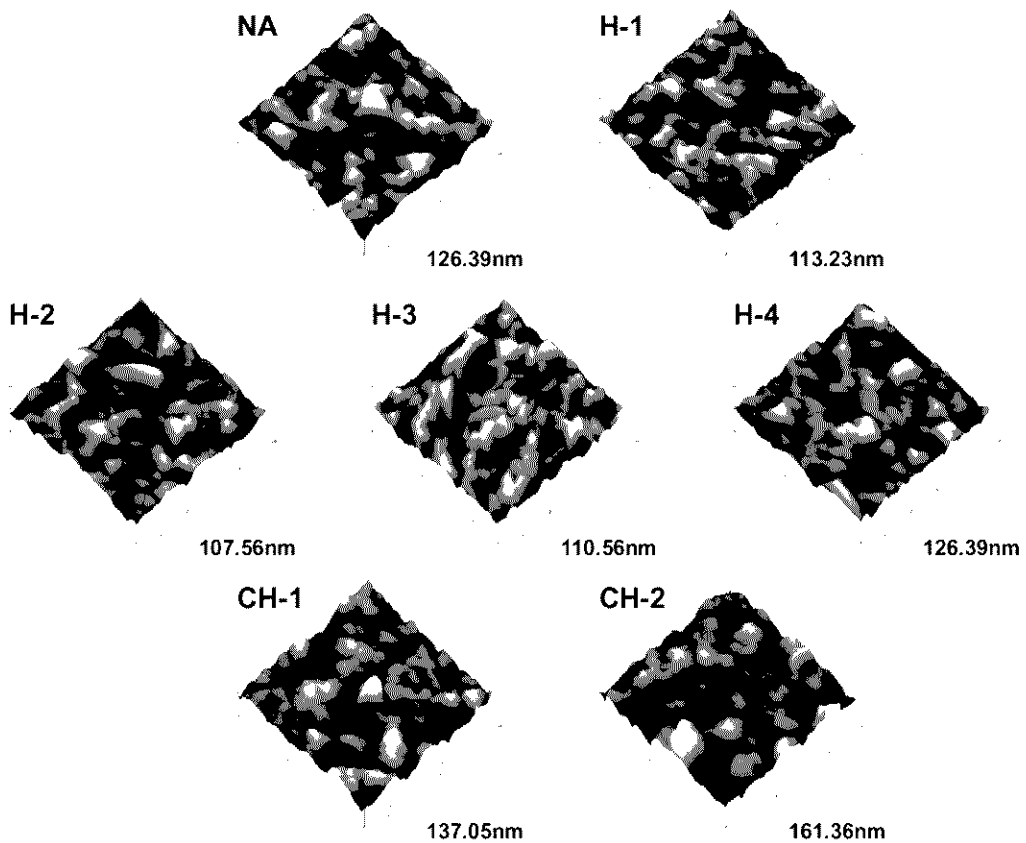


Fig. 3. AFM images of copper surface deposited at various additives for 68 s.

에는 첨가량이 2 ppm 이전에는 조도가 감소한 후 점차 증가하였다. 따라서 첨가제의 첨가량에 따라 표면조도를 조절할 수 있었다. 염소이온 10 ppm에 HEC 첨가량을 달리하여 실험한 경우에는 첨가제를 첨가하지 않은 경우보다 조도값이 상승되었으며 HEC 첨가량이 증가할수록 조도값이 증가하였다.

3.2.2 XRD 분석

Fig. 4는 첨가제를 첨가하지 않은 경우와 첨가제를 개별적 또는 복합적으로 첨가한 전해액에서 전해도금한 구리층의 XRD결과이다. NA군의 경우 (111), (220) 회절 피크가 크게 나타나고 있으나, HEC를 첨가한 경우 NA군보다는 (111) 회절 피크 강도가 증가하여 Cu(111) 우선 성장방향을 갖는 결정이 형성되었다. 그러나 Electromigration에 대한 내성의 미비할 것으로 생각된다. 첨가량에 따라서는 1 ppm에서 (111) 회절 피크 값이 가장 크게 나타났으며, 3 ppm 첨가량까지 갈수록 (111), (200) 회절 피크는 감소하고 (220) 회절 피크는 증가하였다. 3 ppm 이후에는 (220) 회절 피크가 감소하고 (111), (200) 회절 피크가 증가하였다.

염소이온 10 ppm에 HEC 첨가량을 달리한 경우에는 HEC만 단독으로 첨가한 경우보다는 (111) 회절 피크가 증가하였다. Lee¹⁵⁾ 등은 electromigration이 입계확산을 통해 주도적으로 발생되는데, 이로 인한 금속 배선 파단은 배선층이 (111)배향을 가질 때 입계확산계수를 낮추어 가장 효과적으로 저지할 수 있다고 하였다. 따라서 HEC만 첨가한 경우보다 염소이온 10 ppm을 복합적으로 첨가한 경우에 Electromigration에 대한 내성을 증가시킬 수 있었다.^{16,17)} HEC 첨가량에 따라서는 HEC를 단독으로 첨가한 경우에서처럼 HEC를 1 ppm 첨가한 경우에 (111) 회절 피크가 가장 크게 나타났다. 2 ppm의 경우에는 전체적으로 회절 피크강도가 감소하였고, 첨가량이 증가하면서 (111) 회절 피크가 감소하고 (220) 회절 피크가 증가하였다.

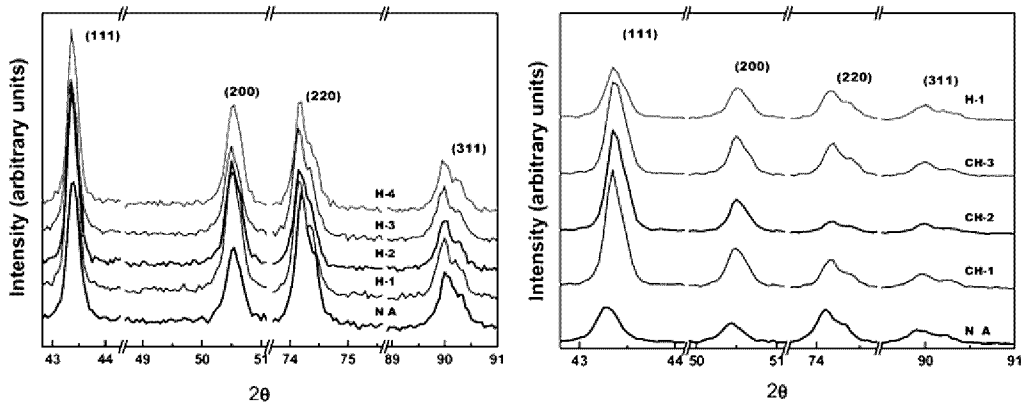


Fig. 4. XRD spectra obtained on the surface of electrodeposited copper for various additive compositions.

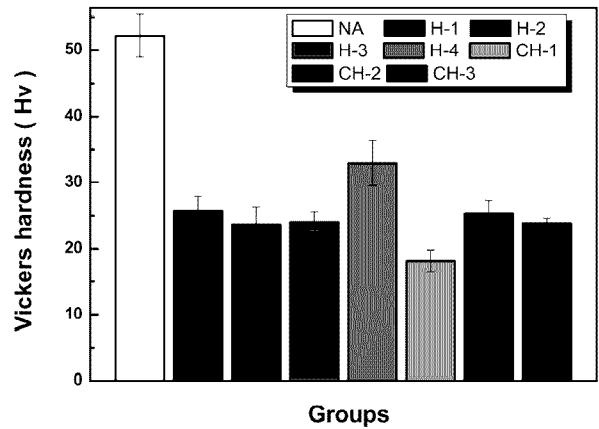


Fig. 5. Surface Vickershardness of copper at various additive compositions.

3.2.3 경도측정

Fig. 5는 Ti기지 위에 전해도금법을 이용하여 25 μm 두께로 동박을 제조한 후 비커스 경도계를 이용하여 측정한 결과이다. 첨가제를 첨가하지 않은 NA군의 경도 Hv 52.2에 비하여 전체적으로 경도값이 감소하였다. HEC를 첨가량별로 살펴보면, 1~3 ppm의 경우에는 큰 차이점을 보이지 않았으나, 4 ppm을 첨가한 경우에 경도가 증가하였다. 염소이온 10 ppm에 HEC를 복합적으로 첨가한 경우에는 HEC를 1 ppm 첨가한 경우에 가장 낮은 경도값(Hv 18.2)이 나타났다. 그 외의 경우에는 HEC를 단독으로 첨가한 경우의 경도값과 비슷하였다. 이효종¹⁸⁾은 낮은 염소농도가 전해액내에 존재하는 경우 전착층에 불순물의 공석이 감소하여 동박의 연성이 증가한다고 하였다. 이는 본 연구 결과에서 염소이온과 복합적으로 첨가한 경우에 경도값이 크게 감소한 결과와 일치하고 있다.

3.2.4 비저항

Fig. 6은 첨가제를 첨가하지 않거나 첨가제 HEC를 개별적 또는 염소이온과 복합적으로 첨가한 전해액에서 전

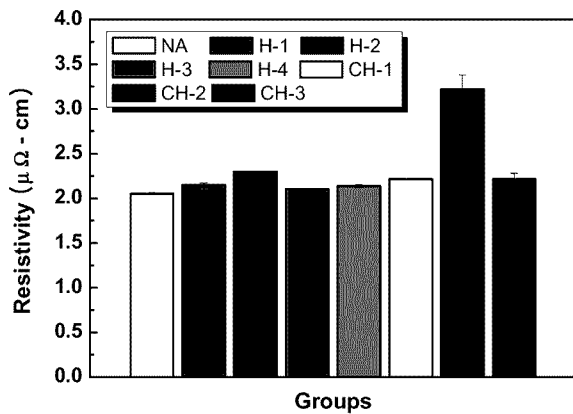


Fig. 6. The resistivity of the copper thin film as a function of the various additive compositions.

착한 동박 표면의 비저항을 측정된 결과이다. 일반적으로 금속박막이 bulk 상태보다 더 높은 비저항값을 보이는 것은 표면산란, 입계산란, 불순물, 입내결함 등으로 표현되는 잔류비저항이 원인인 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾ 본 연구에서는 전체적으로 bulk의 비저항값(1.67 μΩ-cm) 보다 높은 값을 나타내고 있다. 이한승¹⁵⁾ 등은 펄스 전해 도금법을 이용하여 동박을 제조한 경우의 비저항은 2.5 μΩ-cm이었으며, 강현재¹⁹⁾ 등은 정전류 도금법을 이용하여 제조된 동박의 경우 2.2 μΩ-cm의 비저항값을 보였다. 본 연구의 경우 첨가제를 첨가하지 않은 NA군의 비저항값은 2.05 μΩ-cm으로 기존 연구결과에 비하여 낮은 비저항값을 보이고 있다. 그러나 첨가제를 첨가한 경우에 첨가제를 첨가하지 않은 경우보다 비저항이 증가되었다. HEC의 첨가량을 달리한 경우에는 2 ppm에서 최대치(2.299 μΩ-cm)를 보인 후 첨가량이 증가하면서 비저항이 감소한 후 비슷해 졌다. 염소이온 10 ppm에 HEC를 첨가량을 달리하여 실험한 결과 HEC를 2 ppm(3.32 μΩ-cm) 첨가한 경우에 비저항이 급격히 증가한 후 그 이상의 첨가량에서는 다시 감소하는 경향을 보였다.

4. 결 론

구리 필름을 백금/폴리이미드 구조의 필름위에 전해도금법을 이용하여 전착하였을 경우에 염소이온과 HEC첨가제를 첨가함으로써 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. 첨가제를 첨가하지 않은 전해액 조성에서 제조된 동박은 경도값이 높고, 표면거칠기가 거칠어 유연성이 많이 요구되는 FPCB용도로는 사용이 어렵지만, 첨가제 HEC를 적절히 첨가함으로써 경도를 낮추고, 표면이 균일한 전착층을 얻을 수 있었다.

2. Electromigration에 대한 내성을 키우기 위해서는

Cu(111)우선 성장방향을 갖는 결정이 형성되어야 한다. 그러나, 첨가제를 첨가하지 않은 경우 Cu(111)우선 성장방향을 갖는 결정이 형성되지 않아 electromigration에 대한 내성이 작았으나, 염소이온과 HEC를 동시에 첨가함으로써 electromigration에 대한 내성을 증가시킬 수 있었다.

3. HEC첨가제만 첨가한 경우 경도가 낮은 전착층을 얻을 수는 있었으나 electromigration에 대한 내성이 미비하였다. 이에 염소이온 10 ppm과 HEC 1 ppm을 복합적으로 첨가한 경우에 electromigration에 대한 내성이 증가하며 경도가 낮은 전착층을 얻을 수 있었다.

참 고 문 헌

1. S. H Kim, D. W. Lee and K. H. Chung, Kor. J. Mater. Res., **9**, 65 (1999).
2. M. M. D. Ramos, A. M. Stoncham and A. P. Sutton, Acta metall. mater, **41**, 2105 (1993).
3. R. R. Tummala and E. J. Rymaszewski, Microelectronics Packaging Handbook, Van Nostrand Reinhold, New York, (1989).
4. A. P. Payne and B. M. Clemens, J. Mater. Res., **7**, 1370 (1992).
5. A. G. Dirks and J. J. van den Broek, J. Vac. Sci. Technol., **A3**, 2618 (1985).
6. C. J. Wang, C. A. Chang, C. E. Farrel and A. G. Schrott, Appl. Phys. Lett., **62**, 654 (1993).
7. J. Kim, S. H. Wen and D. Yee, J. Vac. Sci. Technol., **A6**, 2366 (1988).
8. T. X. Liang, Y. Q. Liu, Z. Q. Fu, Z. Q. Luo and K. Y. Zhang, This Solid films, **473**, 247 (2005).
9. C. H. Yang, S. C. Lee, J. M. Wu and T. C. Lin, Appl. Surface Sci., **252**, 1818 (2005).
10. J. L. Vossen and Werner Kern, Thin film process Academic press, New York, San Francisco, London (1978).
11. M. L. Sartorelli, A. Q. Schervenski, R. G. Delatorre and P. Klauss, Phys. stat. sol, **187**, 91 (2001).
12. R. Haight, R. C. White, B. D. Silverman and P. S. Ho, J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films, **6**, 2188 (1988).
13. D. S. Dunn and J. L. Grant, J. Vac. Sci. Technol., A, Vac. Surf. Films, **7**, 253 (1989).
14. S. H. Kim, S. W. Na, N. E. Lee, Y. W. Nam and Y. H. Kim, Surf. Coat. Technol., **200**, 2072 (2005).
15. H. S. Lee, H. S. Kim and C. M. Lee, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **39**, 920 (2001).
16. T. Fukada, M. Hasegawa, Y. Toyda, K. Sato, M. Nunoshita and H. Kotani, Ext. Abs. 53rd Autumn Meeting, Jpn. Soc. Appl. Phys., 18p-ZR-3 (1992).
17. J. Li. Y. Shacham-Diamond, J. W. Mayer and E. G. Colgan, Proc. VMIC Conference, **153** (1991).
18. H. J. Lee. Ph.D. Thesis, P. 4, Seoul National University, Seoul (2003).
19. H. J. Kang, P. N. Park, S. J. Park and S. Y. Choi, Electro. Technol. Res., **203**, 8 (2003).