

티타늄 기지를 이용한 구리 전해도금 시 Arabic Gum 첨가제의 영향

우태규 · 박일송 · 이현우 · 설경원[†]

전북대학교 공과대학 신소재공학부 및 공업기술연구소

The Effect of Arabic Gum on the Copper Electrodeposition using Titanium Substrate

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

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 27일 최종수정본 받음)

Abstract The purpose of this study is to identify the effect of additives during copper electrodeposition. Additives such as arabic gum, chloride ions and glue were used in this study. Electrochemical experiments allied to SEM and roughness examination were performed to characterize of the copper foil in the presence of additives. In the production of electrodeposited copper foil, the surface roughness and grain size of the copper foil can be controlled by addition additives. on this study, the more uniform and hemispherical copper crystals are during the initial stages, the smaller crystal size and surface roughness of copper foil are. The surface roughness of copper foil electrodeposited at the current density of 500 mA/cm² under galvanostatic mode for 60 seconds has a minimum value of 0.136 μ m when adding 2 ppm of arabic gum.

Key words Electrodeposition, Arabic gum, Chloride ions, Glue, Copper foil.

1. 서 론

회로 기판의 도체소재로 얇게 도금시켜 얻은 동박(copper foil)이 널리 사용되고 있으며, 대부분 전착 방법으로 제조된다. 전착방법에 이용 가능한 도금용액으로는 Cyanide, Fluoroborate, Pyrophosphate, Sulfate 등이 있다. 특히, 황산-황산구리 도금욕은 비교적 빠른 도금속도, 낮은 비용, 조절과 제어의 용이성, 낮은 독성, 그리고 도금 후 박막의 강도와 유연성이 일정함 등의 장점을 가지고 있기 때문에 PCB(printed circuit board)와 전자산업에 있어서 광범위하게 사용되며 이와 관련된 많은 연구들이 이루어지고 있다.¹⁻⁶⁾ 도금용액 속에 적절한 첨가제가 있는 경우, 도금층은 균일성과 강도 및 연성 등의 물리적인 특성이 향상된다. 이는 첨가제 첨가가 도금층의 불균일한 성장을 억제하고, 금속이온의 전착과정 중 건정화에 큰 영향을 주기 때문이며, ppm단위의 아주 적은 양으로도 도금층의 상태와 특성에 영향을 미치기 때문이다. 현재 상업적으로 사용되는 대부분 첨가제와 그

함유량은 특허화되어 있다. 또한 실제 도금생산공정에서 첨가제가 수행하는 정확한 기구(mechanism)에 대해서는 잘 알려져 있지 않으며 첨가제를 함유한 도금액의 제조 과정 역시 이론적 배경보다는 경험에 의존하여 제조되는 것이 대부분이다.⁷⁾ 구리도금과 관련된 첨가제의 효과에 대한 연구는 염소이온, thiourea, PEG 그리고 젤라틴 등의 첨가제가 많이 사용된다.⁸⁾ 그러나 대부분의 도금공정에서 첨가제가 사용되는 범위를 감안하면 이에 대한 연구가 따라가지 못하고 있는 것이 현실이다.

본 연구와 관련된 일부 문헌을 요약해 보았다. Dutta와 O'Keefe⁹⁾ 등은 첨가제로 염소이온을 첨가하면 반응속도에 영향을 주고, 구리 핵의 수를 감소시키며, 건정성상을 촉진시킨다고 하였다. 젤라틴은 분극제 역할을 하여 핵의 수를 증가시키며 염소이온과 젤라틴이 존재하더라도 핵생성과 건정성상에 대한 기구는 변하지 않았다. Thiourea를 첨가하면 동시적인 핵생성에 이어 반응지배에 의한 3차원 성장으로 핵생성과 건정성상 기구가 변하였다. L. Bonou¹⁰⁾ 등은 첨가제로 PEG와 염소이온을 같이 사용하면 구리의 환원반응을 억제하는 효과가 있으며 시간이 지나도 계속 그 효과가 유지되었지만, PEG

[†]E-Mail : kwseol@chonbuk.ac.kr

가 단독으로 존재하면 그 효과가 감소한다고 하였다. P. Stantke¹¹⁾는 젤라틴은 음극표면에서 튀어나온 부분에 흡착되어 침식이 성장하는 것을 방지하는 역할을 한다고 하였다. 그러나 이러한 첨가제 효과는 전해액 내에서 시간이 경과함에 따라 감소한다고 하였다.

이에 본 연구에서는 첨가제로써 사용 가능한 arabic gum과 일반적으로 많이 사용하고 있는 염소이온과 젤라틴을 첨가제로 선택하여 개별적 또는 복합적인 첨가가 일정 두께의 동박을 제조 시 나타나는 영향을 평가하고자 하였다. 또한 전해액 내에서 첨가제 효과가 1시간 경과 후에 전착층에 미치는 영향에 대하여 연구하여 젤라틴 대체제로서의 arabic gum의 가능성 여부를 평가 하였다.

2. 실험 방법

2.1 도금 시스템

전기화학 전해조는 250 cm³의 아크릴 커버가 있는 이중 자켓 비이커를 이용하여 전해액의 온도를 65°C(±0.5°C)로 일정하게 유지하였다. 음극은 면적 1 cm²인 Ti plate(99.7%, Alfa Aesar, U.S.A.)를 이용하였으며, 양극은 전기분해용 copper plate(0.05%-P, Jeungdo testing instruments, Korea)를 이용하였다. 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, 교반은 하지 않았다. 첨가제 염소이온은 HCl를 이용하여 공급하였고, arabic gum은 분자량(molecular weight) 420,000~430,000, 젤라틴은 분자량 150,000~170,000인 제품을 사용하였다. 첨가제는 실험조건에 따라 개별적 또는 복합적으로 첨가하였으며 이때의 첨가량과 실험조건을 Table 1에 나타내었다.

2.2 분석

전기화학적 분석을 위하여 EG&G PAR model 273A potentiostat/galvanostat 장비의 M270 소프트웨어를 이용하였다. 모든 전압은 Hg/Hg₂SO₄ 전극에 대한 값으로 나타내었다. 전해액의 높은 이온화도와 높은 온도 때문에 전해액의 전도성이 매우 우수하기 때문에 분극곡선에서 IR 보정을 하지 않았다. 전착층의 표면형상과 결정크기를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM, JSM-5900, JEOL, Japan)을 사용하였으며, 초기 핵생성과 성장에 관한 거동을 관찰하기 위하여 이미지 분석장치(Image-Pro, Media Cybernetics, U.S.A)를 사용하여 시간에 따른 구리의 결정수를 측정하였다. 또한 표면조도측정기(SV-3000M4, Mitutoyo, Japan)를 사용하여 동박 표면의 조도를 측정하였다.

Table 1. Kinds of amount of additives, Applied current density

Sample	Amount of additives (ppm)			Current Density (mA/cm ²)
	Cl-	Gule	Arabic Gum	
NA	0	0	0	500
CL	20	0	0	500
GE	0	2	0	500
AG	0	0	2	500
GC	20	2	0	500
AC	20	0	2	500

3. 결과 및 고찰

3.1 전기화학적 분석

arabic gum, 염소이온 및 젤라틴을 개별적 또는 복합적으로 첨가한 전해액 내에서 0.1초 동안 정전류 방전을 이용하여 전해 도금하여 얻은 전압-시간곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 첨가제를 첨가하지 않은 경우보다 첨가제를 개별적으로 첨가한 경우에는 초기 마이너스 과전압 피크가 높게 나타났으며, 특히 염소이온을 첨가한 경우에 분극(polarization)현상이 가장 크게 나타났다. 그러나 염소이온과 젤라틴, 염소이온과 아라비아 검을 복합적으로 첨가한 경우에는 분극 효과가 감소하였다. 이는 염소이온과 arabic gum 및 젤라틴의 일부가 핵생성이 가능한 sites에 흡착됨으로써 핵생성을 억제시키기 때문에 마이너스 전압값이 높게 나타나는 것으로 생각한다. Durta와 O'keefe⁹⁾은 염소 이온과 젤라틴은 핵생성이 가능한 부분에 흡착됨으로써 핵생성을 억제 시킨다고 하였다. 또한 P. Stantke¹¹⁾는 젤라틴은 주로 높은 field strength를 가진 edge, nodule 그리고 needle 위에 주로 흡착된다고 하였다. 전체적인 분극곡선은 초기에 높은 마이너스 과전압을 보인 후 점차 감소하여 안정한 상태로 유지되는데 초

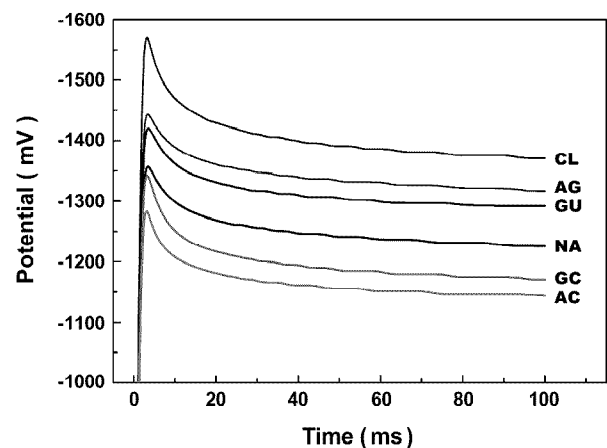


Fig. 1. Change of potential vs time curves for various additive compositions.

기 피크는 핵생성과 관련이 있다고 O'keefe¹³⁾은 결론지었다.

3.2 표면 분석

3.2.1 SEM 분석

Fig. 2~3은 첨가제를 첨가하지 않은 경우와 첨가제를 개별적 또는 복합적으로 첨가하여 0.5초, 1초 동안 전해도금한 결과의 SEM 사진이다. 전체적으로 0.5초 이전에 많은 결정들이 생성되어 성장이 이루어지고 있고, arabic gum을 첨가한 경우 전체적인 결정모양은 반구형태를 이루고 있으며 기지전체에 고르게 분포되어 있다. 염소이온을 첨가한 경우에는 결정 위에 또 다른 결정이 생성되어 기지에 수직인 방향으로 성장하여 결정은 불가사리 모양의 침상구조를 나타내고 있다. 그러나 전해도금 시

간이 경과하면서 침상의 결정은 감소하고 반구형태의 결정으로 성장하였다. 젤라틴을 첨가한 경우에는 결정의 형상은 첨가제를 첨가하지 않은 NA군과 큰 차이를 보이고 있지 않으나, 결정들이 기지에 좀더 균일하게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있었다. arabic gum, glue을 첨가한 경우 0.5초~1초 구간에서 결정수는 감소하는 반면 결정의 크기는 증가하였다. 결정수가 감소한 이유는 주위의 작은 결정들이 서로 결합을 하여 하나의 입자로 존재하기 때문이며, 특히 이 구간에서는 결정성장 보다는 결정성장이 주를 이루고 있다. 복합적으로 첨가제를 첨가한 AC군의 경우에는 GC군의 경우보다 균일한 크기의 구리 결정이 기지 표면에 균일하게 분포되어 있어 일정두께의 동박 제조 시 GC군에 비하여 표면형상이 좋은 전착층을 얻을 수 있을 것이라 생각된다.

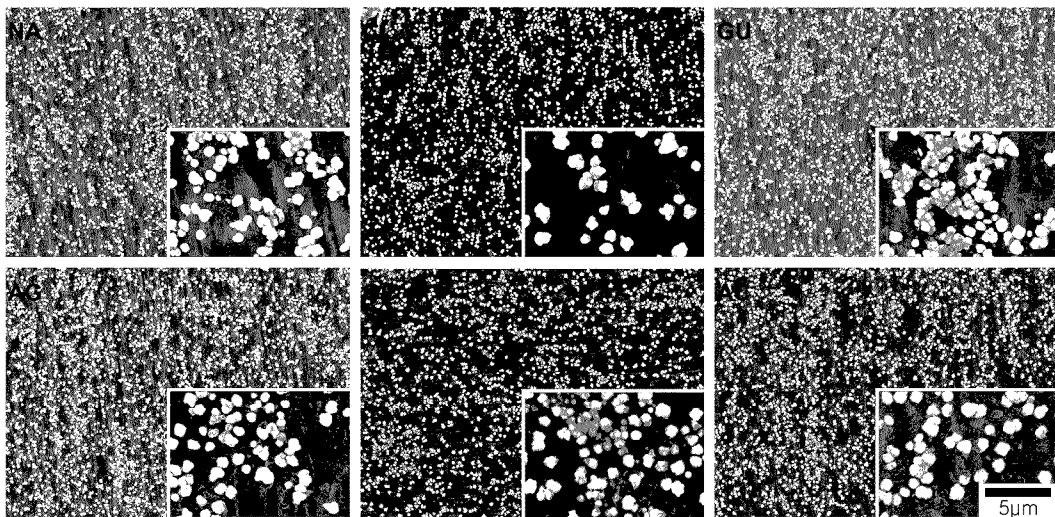


Fig. 2. SEM micrographs of copper deposited at various additives for 0.5 seconds.

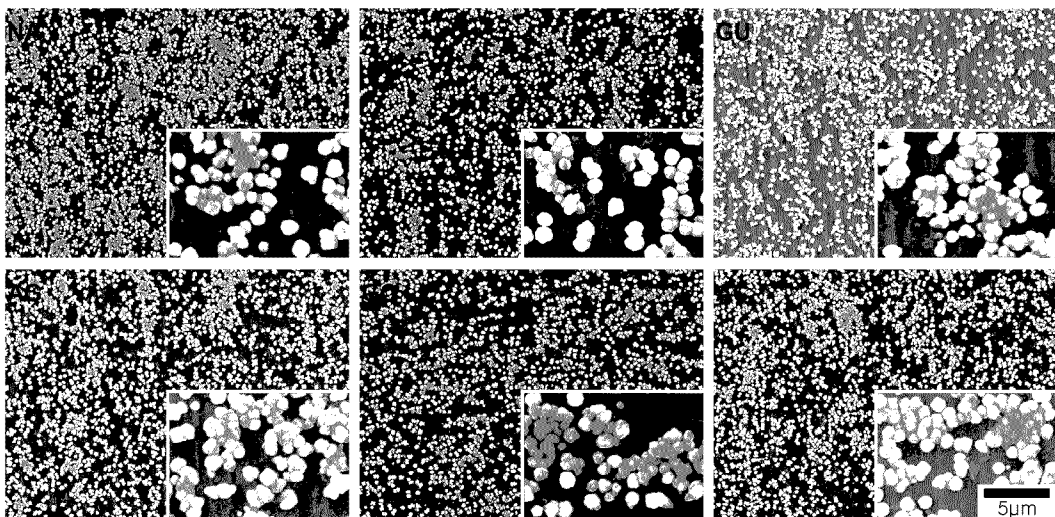


Fig. 3. SEM micrographs of copper deposited at various additives for 1 seconds.

Fig. 4~5는 500 mA/cm^2 의 전류밀도에서 염소이온, arabic gum 및 젤라틴을 개별적, 복합적으로 첨가한 직후에 실험한 결과와 첨가한 후 1시간이 경과한 후에 실험한 결과의 SEM사진이다. 연속 구리도금의 경우 다량의 전해액을 제조한 후 전해액에 첨가제를 일정량씩 첨가하여 전해도금이 이루어지는데, 이때 첨가제 효과가 일정하게 유지되기 위해서는 첨가제의 첨가량과 전해액 내에서 첨가제 효과의 지속시간을 알아내는 것은 매우 중요하다. 염소이온을 첨가한 경우 표면에 각형형태의 결정들이 많이 존재하였다. 첨가제 첨가 후 1시간이 경과한 후에도 결정의 크기변화나 표면의 형태가 비슷한 결과로 볼 때 시간경과에 따른 첨가제 효과는 변하지 않은 것으로 생각된다. 젤라틴은 높은 field strength를 가진 영역인 침상(needle) 영역에 흡착되어 고립층을 형성

하여 field strength를 감소시키는 분극 효과를 가지고 있다고 잘 알려져 왔다.¹¹⁾ 그러나 본 실험에서는 표면에 큰 결정들이 많이 존재하며 결정의 모양은 침상구조와 유사한 형태를 보였다. 또한 첨가제를 첨가한 후 1시간이 경과한 후에는 첨가제 효과가 변화하여 표면이 미세하고 결정립의 크기가 크게 감소되었다. 50°C 에서 구리 전해도금을 하는 경우에 젤라틴의 반감기는 약 150분이지만 65°C 에서 젤라틴의 반감기는 약 50분에 불과하다.¹²⁾ 즉, 젤라틴은 상대적으로 높은 분해속도 때문에 전해도금이 이루어지는 동안 젤라틴을 계속해서 정확한 양을 공급하여 주어야 한다. 특히 높은 온도에서는 같은 정도의 억제(inhibitory) 효과를 얻기 위해서는 상당히 많은 양의 젤라틴을 공급하여 주어야 하는 단점을 가지고 있어 대체 첨가제가 요구되고 있다. 젤라틴과 염소이온을 복합

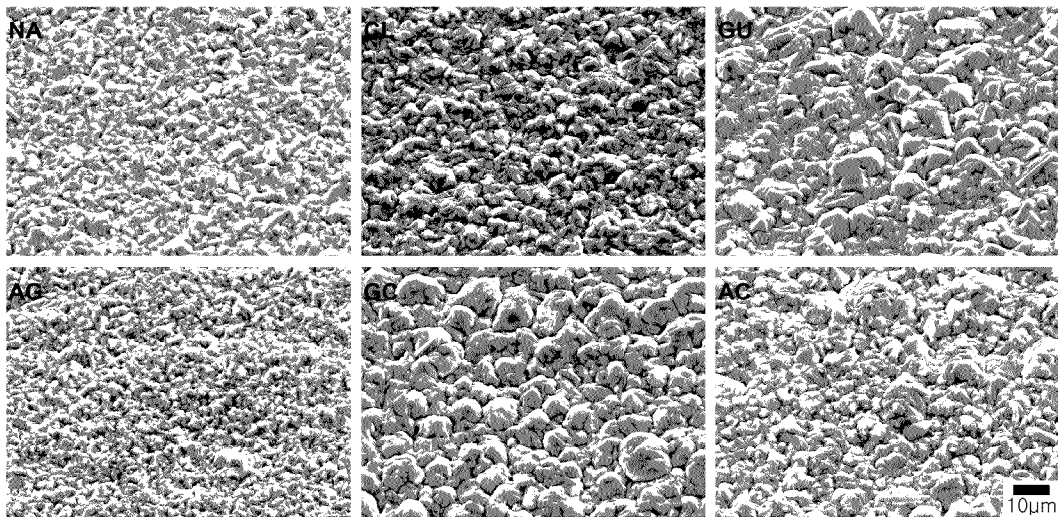


Fig. 4. SEM micrographs of copper deposited at various additives for 60 seconds: additive immediately.

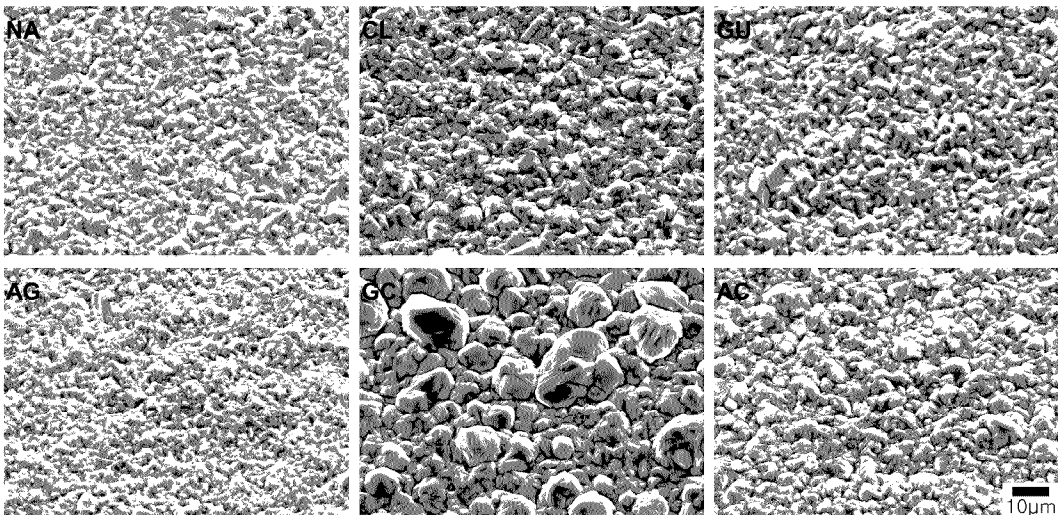


Fig. 5. SEM micrographs of copper deposited at various additives for 60 seconds: additive 1 hr after.

적으로 첨가한 경우 젤라틴만 단독으로 첨가한 경우보다는 결정의 크기가 균일하여 졌지만 여전히 큰 결정들이 많이 존재하였다. 시간경과 효과를 보면, 젤라틴을 단독으로 첨가할 경우에는 1시간 경과 후 결정의 크기가 감소하였으나, 복합첨가 시에는 표면에 큰 결정들이 많이 존재하였다. Arabic gum 첨가한 결과 다른 첨가제의 경우보다 미세한 결정으로 이루어진 표면을 얻을 수 있었으며, 표면이 Hole 및 큰 결정들이 거의 존재하지 않았다. 또한 시간경과 실험에서도 결정의 크기 및 표면형상의 큰 변화가 없어 젤라틴의 대체 첨가제로 사용이 가능할 것이라 생각되며, 극박 제조를 위한 첨가제로 합당하리라 생각된다. arabic gum과 염소이온을 복합적으로 첨가한 경우 arabic gum을 단독으로 첨가할 경우보다는 전체적으로 표면이 거칠었으며, 표면에 흑과 유사한 결정이 존재하여 불규칙한 조적을 보였다. 그러나 젤라틴과 염소이온을 복합적으로 첨가한 경우에 비하여 전체적으로 결정의 크기가 미세하며 표면 위에 큰 결정들도 감소하였다. 또한 1시간이 경과 후에도 개별적으로 첨가제를 첨가한 경우에서와 같이 첨가제 효과가 변하지 않아 젤라틴을 사용한 경우보다는 표면이 균일한 동박을 제조할 수 있을 것이라 기대된다.

3.2.2 이미지 분석

0.5초, 1초 동안 전해도금한 구리의 결정수를 측정된 결과인 fig. 6을 살펴보면, 0.5초 동안 전해도금한 경우에서 arabic gum만 첨가하였을 경우 기저표면을 가장 많은 결정들이 존재하였으나 시간이 경과하면서 결정생성은 감소되고 성장위주의 경향을 보이고 있으며, 이러한 경향은 젤라틴을 첨가한 경우에도 같았다. 첨가제를 첨가하지 않은 경우 0.5초~1초 구간에서 결정 생성이 활발히 이루어지고 있는 것을 확인할 수 있으며, 염소이온을 첨가한 경우에도 약간의 결정수가 증가됨을 알 수 있었다. 이러한 경향은 arabic gum, 젤라틴을 염소이온과

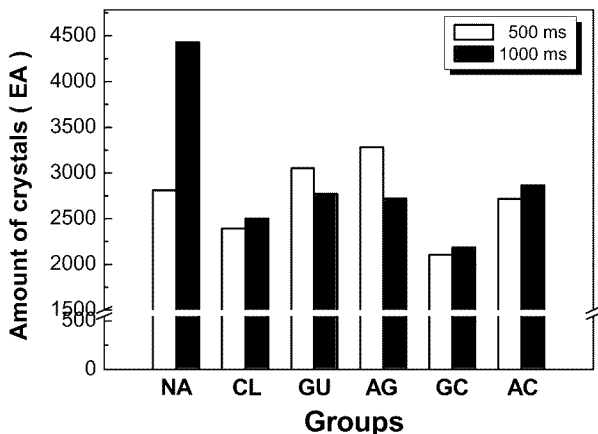


Fig. 6. Amount of copper crystals obtained at various additive compositions.

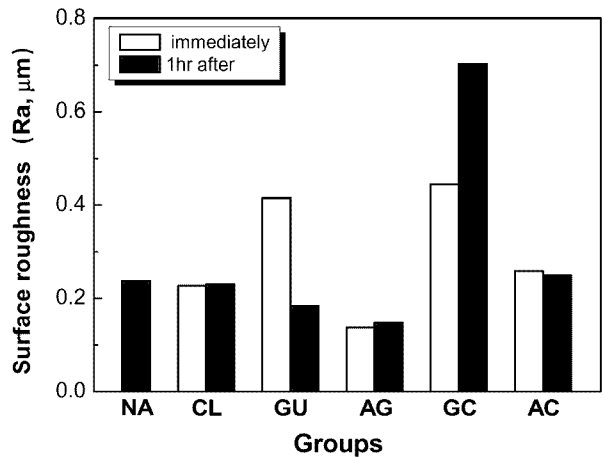


Fig. 7. Mean roughness(Ra) change for various additives and time after additive addition.

복합적으로 첨가한 경우에도 일치하고 있다. 염소이온을 첨가한 경우에 0.5초 보다는 1초의 경우에 결정수는 증가하였으나, Fig. 1과 비교하였을 경우 분극 효과가 가장 크기 때문에 많은 양의 결정이 존재하여야 하나 그렇지 못하다. 이는 염소이온을 첨가한 경우에는 결정이 기저 전체에 고르게 생성되기 보다는 미리 생성된 결정 위에 또 다른 결정이 생성되어 결정이 성장하는 경향이 있기 때문이다. 즉, 첨가제에 따라 결정생성 및 결정성장 구간이 다르게 존재함을 알 수 있었다.

3.2.3 표면조도 분석

Fig. 7은 첨가제를 개별적 또는 복합적으로 첨가하여 60초 동안 제조한 동박의 표면 조도를 나타내었다. Arabic gum을 단독으로 첨가한 후 일정시간이 경과한 이후에도 첨가제 효과가 일정하게 유지되어 첨가제를 첨가하지 않은 경우보다 표면조도를 감소시키는 효과가 크게 나타나고 있다. 또한 첨가제를 염소이온과 복합적으로 첨가한 (AC군) 경우 GC군의 경우보다 표면조도가 낮은 점으로 미루어 볼 때 젤라틴 보다 표면조도를 낮추는 효과가 큼을 알 수 있었다. 전해 도금한 결과 가장 거친 표면을 가진 조건은 GC군으로 젤라틴과 염소이온을 첨가한 경우였으며, 시간경과에 따라 첨가제효과가 크게 변화하는 것을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

전해동박 제조시 전류밀도 변화와 전해액에 첨가제를 개별적 또는 복합적으로 첨가하여 특정두께의 동박 제조에 대한 연구를 통하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. Arabic gum을 첨가한 경우에 초기(0.5초 이전)에 반구 형태의 많은 결정들이 생성되었으며, 이처럼 초기에

많은 결정들이 기지 전체에 고르게 분포 될수록 일정 두께의 동박 제조 시 균일하고 치밀한 전착층을 얻을 수 있었다.

2. 전해도금을 이용하여 동박(Cu foil) 제조 시 첨가제를 개별적 또는 복합적으로 첨가함으로써 표면조도 조절이 가능하며, 특히 500 mA/cm² 전류밀도에서 60초 동안 전해도금 시 arabic gum을 첨가함으로써 약 11 μm 두께 동박의 표면 조도값(Ra)을 0.136 μm까지 낮출 수 있었다.

3. 젤라틴을 개별적으로 첨가할 경우 시간경과에 따른 첨가제 효과의 감소현상을 염소이온과 복합적으로 첨가함으로써 줄일 수 있었으며, arabic gum은 시간경과에 따라 첨가제 효과가 변하지 않는 우수한 특성을 보였다. 또한 arabic gum은 적은량의 첨가량을 이용하여 표면의 결정을 미세화 시키고, 표면을 균일화 시키는 분극제 역할을 함으로써 젤라틴의 대체 첨가제로 이용이 가능할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. C. C. Hu, C. M. Wu, *Surface and Coatings Tech.*, **176**, 75 (2003).
2. V. S. Donepudi, R. Venkatachalapathy, P. O. Ozemoyah, C. S. Johnson and J. Prakash, *Electrochem. Solid-State. Lett.*, **C13**, 4 (2001).
3. C. M. Whelan, M. R. Smyth and C. J. Barnes, *J. Electroanal. Chem.*, **441**, 109 (1998).
4. A. Kudelski, M. Janik-Czachor, J. Bukowska, M. Dolata and A. Szummer, *J. Mol. Struct.*, **483**, 245 (1999).
5. A. I. Danilov, J. E. T. Andersen, E. B. Molodkina, Yu. M. Polukarov, P. Moller and J. Ulstrup, *Electrochim. Acta*, **43**, 733 (1997).
6. N. Ikemiya, S. Miyaoko and S. Hara, *Surf. Sci.*, **327**, 261 (1995).
7. D. R. Turner and G. R. Johnson, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 798 (1962).
8. N. L. Piret, *JOM April*, 17 (2002).
9. A. J. B. Dutra and T. J. O'keefe, *Copper 99-Cobre 99 International Conference*, p.495, The Minerals, Metals & Materials Society, (1999).
10. L. Bonou, M. Eyraud, R. Denoyel and Y. Massiani, *Electrochimica Acta*, **47**, 4139 (2002).
11. P. Stantke, *JOM April*, 19 (2002).
12. M. Sielter, H. Bombach and N. Nesterov, *JOM April*, 32 (2002).
13. A. J. B. Dutra and T. J. O'keefe, *J. Appl. Electrochem.*, **29**, 1217 (1999).