

## 유기물 첨가제가 마이크로 패턴 구리 전주 도금에 미치는 영향 연구

이주열\*, 김만, 이규환, 임성봉, 이종일

<sup>\*)</sup>한국기계연구원 부설 재료연구소 융합공정연구본부

### Investigation on the Effect of Organic Additives on the Electroformed Cu Deposits with Micro-patterns

Joo-Yul Lee\*, Man Kim, Kyu Hwan Lee, Seong-Bong Yim, Jong Il Lee

Materials Processing Division, Korea Institute of Materials Science  
531 Changwondaero, Changwon, Gyeongnam 641-831, Korea

(Received January 18, 2010 ; revised February 5, 2010 ; accepted February 27, 2010)

#### Abstract

The effect of organic additives, 1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridinium hydroxide (SVH) and thiourea (TU), on the precision copper electrodeposition was investigated with optical, electrochemical and x-ray diffraction techniques. It was found that SVH played a role as an accelerator and TU as an inhibitor during the electroreduction of cupric ions in acidic Cu electroplating solution. Through electrochemical measurements, TU showed more strong interaction with cupric ions than SVH and dominated overall Cu electroplating process when both additives were present in the solution. In the case of three dimensional Cu electrodeposition on the 20  $\mu\text{m}$ -patterned Ni substrates, SVH controlled the upright growth of Cu electrodeposits and so determined its flatness, while TU prohibited the lateral spreading of Cu in the course of pulse-reverse pulse current adaptation. With microscopic observation, we obtained the optimum organic additives composition, that is, 100 ppm SVH and 200 ppm TU during the current pulsation.

*Keywords: Cu electroplating, Organic additives, Pulsation, 3D growth, Pattern*

## 1. 서 론

현재 모니터 및 PDP 제품에 차용되고 있는 전자파 차폐 필터의 핵심 부품인 Cu 메쉬는 에칭 방식에 의해 제조·생산되어 왔다. 그러나, 디스플레이 제품의 대형화·고품질화로 인해 해상도가 높은 HD 급과 Full HD 급 PDP 패널에 대한 산업적 수요가 증대됨에 따라, 제품의 우수한 광학적 특성과 전기적 특성을 확보하기 위해서는 전자파 차폐 필터 내에 삽입되는 Cu 메쉬의 선폭 및 두께 감소가 절대적으로 요구되고 있다. 현행의 에칭 방식의 경우 고정밀 패턴을 구현하기 위해서는 높은 공정 비용이 소요될 뿐만 아니라 subtractive법을 활용하는 공정

특성상 선폭 및 피치 감소에 한계가 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 additive 법을 이용하는 전주 도금 기술 개발이 국내·외 표면처리산업체의 주목을 받고 있다.

전주 도금 기술을 산업적으로 응용하기 위해서는 전주 마스터의 제조 기술과 마스터 패턴 상의 정밀 도금 기술 개발이 필요하다. 지난 수 십 년간 Cu 정밀 도금 기술 개발에 관한 한, 학문적 차원에서 다양한 유기 첨가제의 활용과 전류 파형 제어가 광범위하게 연구되어 왔으며, 그 결과 일부 첨가제는 반도체 현장 공정에서 성공적으로 적용되고 있다<sup>1-3)</sup>. 하지만, 지금까지 이루어진 대부분의 연구 결과는 반도체 칩 배선이나 PCB의 via/trench와 같이 닫힌 구조물 내부를 금속으로 채우는 도금 기술을<sup>4-7)</sup> 중심으로 이루어졌으며, 전주 도금과 같이 열

\*Corresponding author. E-mail : leeact@kims.re.kr

린 3차원적 Cu 도금 형상을 제어하기 위한 유기 첨가제 성분 개발과 전류 파형 적용에 대한 체계적인 연구는 매우 제한적으로 이루어져 왔다.

본 연구에서는 전주도금 방법에 의해 제조되는 Cu 정밀 메쉬의 3차원적 도금 형상을 미시적으로 제어하기 위해, 유기물 혼합 첨가제의 전기화학적 거동과 첨가제 조성 별 펄스 전류 파형 효과를 전기화학적 기법을 활용하여 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

구리 도금액은 적절한 양의  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Duksan pure chem., +99.0%),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Samchun, +95%), 1-(3-sulfopropyl)-2-vinylpyridinium hydroxide (SVH, Aldrich, 97%), Thiourea (TU, Aldrich, +99.0%)을 증류수에 용해하여 제조하였다. 본 연구에서 사용된 구리 도금액의 농도는 0.26M  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 2M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 100 ppm SVH 및 0~300 ppm TU이며, 구리 도금은 용액의 교반 없이 실온 조건에서 진행되었다. 유기물 첨가제의 전기화학적 특성을 관찰하기 위해 potentiostat/galvanostat (Solatron 1255B)로써 전류 및 전위를 인가하였고, 작업 전극으로는 Ni 평판 전극 (Aldrich, 99.99%+, 직경 6.35 mm) 및 미세 격자 전극 (선폭 20  $\mu\text{m}$ , 피치 300  $\mu\text{m}$ , 직경 12 mm), 상대 전극 및 기준 전극으로는 Pt 평판 (면적 5  $\text{cm}^2$ )과 Ag/AgCl 전극을 각각 사용하였다. 미세 격자 전극 상의 Cu 메쉬 도금 형상 제어는 펄스 도금법으로 이루어 졌으며, 적용된 전류 파형은  $-400 \text{ mA/cm}^2$ 와  $+100 \text{ mA/cm}^2$ 의 정전류와 역전류를 duty cycle 20%로 설정하여 인가하였다.

유기물 첨가제 농도 변화에 따른 구리 도금층의 구조적 특성을 관찰하기 위해 정전압 분극법 ( $-0.25 \text{ V vs. Ag/AgCl}$ , 도금 시간: 40분)으로써 도금층을 제조한 후, X-ray diffractometer (XRD, D/Max-2200, Rigaku)를 사용하여 도금층의 상을 관찰하였다. 한편, 구리 도금층의 표면 및 단면 형상은 scanning electron microscopy (SEM, JSM-5800, Jeol)으로써 관찰하였다.

## 3. 결 과

미세 격자 패턴을 규칙적으로 갖는 Cu 도금층의 3차원적 형상을 제어하기 위해 유기첨가제가 혼합된 구리 도금액 내에서 전위 영역별 Cu 도금 거동 및 도금 형상을 전기화학적 분석과 SEM/EDX 분석 기법으로써 관찰하였다. 그림 1에서 전위 영역별 Cu 도금 거동을 관찰하기 위해 유기물 첨가제

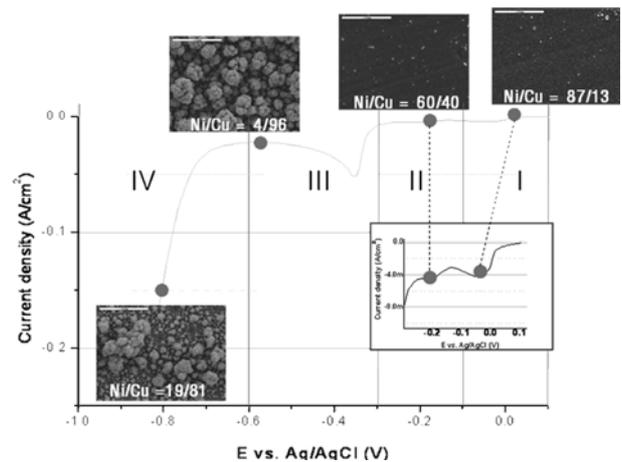


Fig. 1. Potentiodynamic polarization curve at Ni substrate at 20 mV/s in the solution containing 0.26M  $\text{CuSO}_4$ , 2.0M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 100 ppm SVH, and 200 ppm TU and the surface SEM micrographs and chemical composition of Cu deposits prepared potentiostatically at each potential for 5 min.

가 혼합된 Cu 도금액 내에 Ni 전극을 침지한 후 전위 주사 속도를 20 mV/s로 하여 얻은 동전위 분극 곡선을 살펴보면,  $-0.04 \text{ V}$ ,  $-0.20 \text{ V}$  및  $-0.35 \text{ V}$ 에서 전류 봉우리가 관찰된다. 이들은 각각 Cu underpotential deposition (Cu UPD) 또는  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  쌍의 전기화학적 환원, 유기첨가제-Cu 착화합물의 흡착 및 전기화학적 환원,  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}$  쌍의 전기화학적 환원 반응을 나타내는 것으로 알려져 있다<sup>8-10</sup>. 각 전위 영역에서의 Cu 도금 현상을 관찰하기 위해 정전위법을 이용하여 5분간 일정 전위를 인가한 후 도금 표면 형상과 도금 표면의 화학적 조성을 SEM/EDX를 이용하여 분석하였다. Open circuit potential  $\sim -0.10 \text{ V}$  전위에 해당하는 <전위 영역 I>에서는 매우 조밀한 Cu 도금 입자가 Ni 전극 전면에 걸쳐 분포하는 것을 볼 수 있는데, 이는 Ni의 일함수(5.15 eV)가 Cu의 일함수(4.70 eV)보다 높아서 실제 전기화학적 환원 반응이 발생하는 전위보다 양의 전위 영역에서 Cu 전착반응이 일어나는 것으로 판단된다. <전위 영역 II>에서 관찰되는 전위 작은 전류 봉우리는 유기물 첨가제인 TU 및 SVH와  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$  이온이 전기화학적 활성 상태의 착화합물을 형성한 후 이들 착체가 Cu UPD 층 및 Ni 전극 표면에 흡착됨으로써, 전극으로부터 구리 이온으로의 전자전달 반응이 수월하게 이루어진 결과로 볼 수 있다. 구리 이온의 전기화학적 환원반응은 2단계의 전자전달 과정을 통해 진행되는데, <전위 영역 III>은 속도조절 단계인  $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$  과정이 발생하는 전위영역으로 물질 이동에 의해 Cu 도금 속도가 결정된다. <전위 영역 IV>는 Cu 도금 반응과 함께

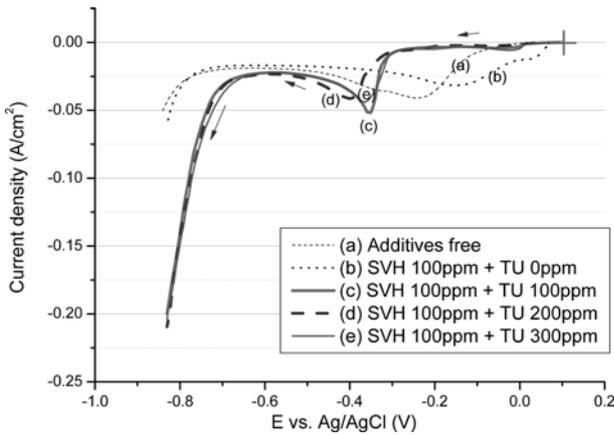


Fig. 2. Potentiodynamic polarization curves at Ni substrate at 20 mV/s in the solution containing 0.26M CuSO<sub>4</sub>, 2.0M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and (a) 0 ppm SVH + 0 ppm TU, (b) 100 ppm SVH + 0 ppm TU, (c) 100 ppm SVH + 100 ppm TU, (d) 100 ppm SVH + 200 ppm TU, and (e) 100 ppm SVH + 300 ppm TU.

수소 이온 환원 반응이 활발히 발생하는 전위 영역으로서, 전위 영역으로 갈수록 수소 발생에 의한 전착 저해 현상으로 Cu 도금량이 감소하는 것을 볼 수 있다.

그림 2는 SVH와 TU가 전기 도금 과정에서 미치는 영향을 관찰하기 위해 첨가제의 농도 변화에 따른 동전위 분극 곡선을 측정된 결과이다. 그림 2(b)와 같이 구리 도금액에 SVH첨가제를 단독 첨가한 경우, SVH는 구리 이온과 상당히 안정한 착화합물을 형성함으로써 Cu<sup>2+</sup>/Cu쌍의 전기화학적 환원 전위를 양의 방향으로 130 mV 가량 이동시켜 SVH가 구리 환원 반응의 촉진제 역할을 함을 알 수 있다. 그림 2(c)~(e)와 같이 구리 도금액에 TU가 부가적으로 첨가된 경우, TU의 영향이 SVH보다 현저한 효과를 나타내고 있음을 알 수 있다. 즉, TU가 첨가됨으로써 그림 2(b)의 0 V 근방에서 나타나는 구리 이온-SVH간 착화합물의 환원 전류 봉우리가 사라지는데, 이는 TU가 구리 이온과 강한 상호 작용을 하거나 혹은 구리 이온-SVH간 착화합물 형성을 저해하는 것으로 판단된다. 뿐만 아니라, TU의 첨가에 의해 Cu<sup>2+</sup>/Cu쌍의 전기화학적 환원 반응이 -130~-180 mV 이동하게 되는데, 특히 200 ppm의 TU가 혼입되었을 때 Cu<sup>2+</sup>/Cu쌍의 전기화학적 환원 반응에 대한 저해 효과가 크게 발생하고 있음을 볼 수 있다. 또한 TU 혼입 농도가 300 ppm 이상일 경우 전류 봉우리 전위가 양의 방향으로 이동하는 것으로 보면, 100 ppm SVH + 200 ppm TU 농도 조합이 TU 첨가제가 전극 흡착 상태가 가장 양호한 임계 농도 조합임을 알 수 있다<sup>11)</sup>.

그림 3은 TU 농도 변화에 따른 open circuit

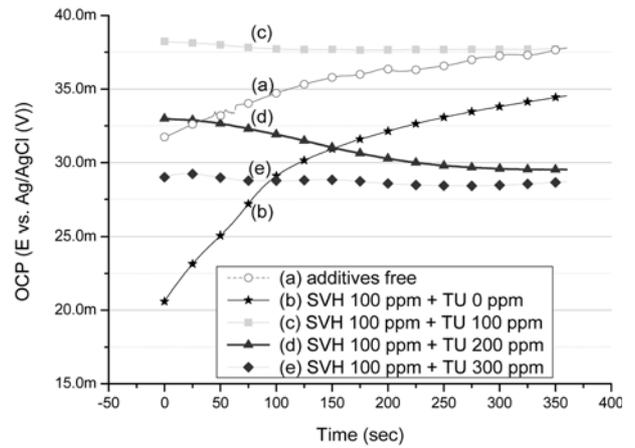


Fig. 3. Open circuit potential transition at various organic additives combination: (a) additives free, (b) 100 ppm SVH + 0 ppm TU, (c) 100 ppm SVH + 100 ppm TU, (d) 100 ppm SVH + 200 ppm TU, and (e) 100 ppm SVH + 300 ppm TU.

potential의 변화를 통하여, Cu 도금액 내에 SVH가 존재할 때의 TU 흡착 거동과 연관된 Cu 이온의 유효성을 관찰한 것이다. Open circuit potential은 도금액 내 유효 전기화학종의 농도에 대한 정보를 제공해 주는데, open circuit potential의 값이 음의 방향으로 이동할수록 전극-용액 계면에 존재하는 유효 전기화학종의 농도가 감소함을 의미한다<sup>11)</sup>.

Ni 전극을 Cu 도금액에 침지한 지 300초 이후에는, 첨가제가 없는 Cu 도금액에서는 open circuit potential이 약 37 mV에서 유지되며, TU의 첨가에 의해서는 open circuit potential이 시간이 경과함에 따라 음의 방향으로 이동하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 TU가 Ni 음극에 물리적인 흡착을 하거나, 혹은 도금액 내 Cu 이온과 착화 상태를 형성함으로써 Ni 전극 표면으로부터 전자 전달이 가능한 상태의 유효 Cu 이온 밀도가 감소함을 의미한다. 특히, Cu 도금액 내에 SVH가 단독 첨가되었을 때는 SVH의 분자 구조 상 전극 흡착 효과가 뛰어나기 때문에 첨가 초기에는 open circuit potential이 양의 방향으로 크게 이동하지만 안정적인 흡착 상태를 오래 유지하지는 못하는 것으로 보인다. 한편, 도금액 내에 100 ppm SVH 존재하는 상태에서 TU의 첨가 농도가 높아짐에 따라 open circuit potential이 음의 방향으로 순차적으로 이동한 것이 관찰되는데, 200 ppm 이상 혼입되면 open circuit potential이 약 28-29 mV로 수렴하는 것을 볼 수 있다. TU 200 ppm에서의 open circuit potential 수렴 현상은 Cu 이온과 착화합물을 형성할 수 있는 임계 TU 농도가 200 ppm이며, open circuit potential의 점진적인 전이는 TU 분자가 전극 상에서의 흡착이 가장 안

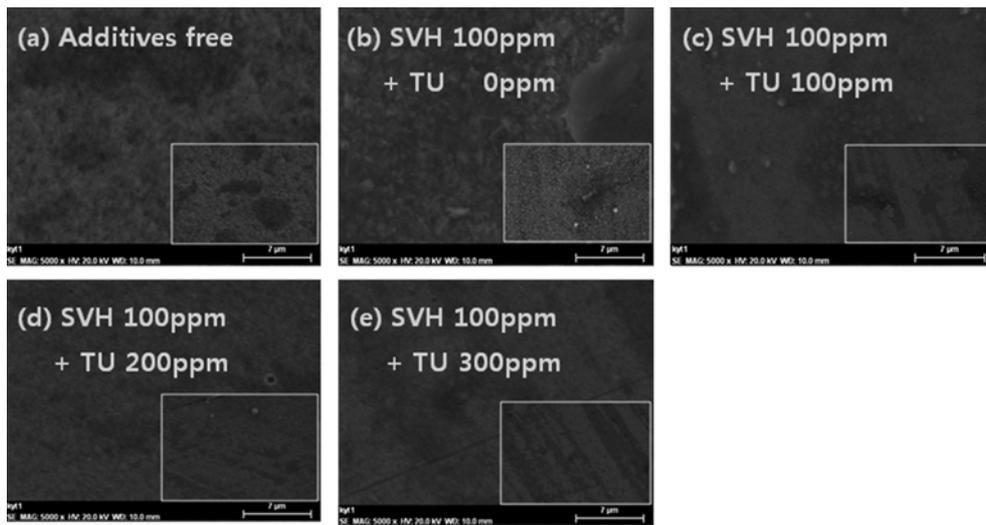


Fig. 4. SEM micrographs of copper deposits obtained from an electrolyte containing 0.26M  $\text{CuSO}_4$ , 2.0M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and (a) 0 ppm SVH + 0 ppm TU, (b) 100 ppm SVH + 0 ppm TU, (c) 100 ppm SVH + 100 ppm TU, (d) 100 ppm SVH + 200 ppm TU, and (e) 100 ppm SVH + 300 ppm TU; Magnification:  $\times 5,000$  (inset:  $\times 2,000$ ).

정한 상태로 재배열되는 과정이 진행되고 있음을 보여준다. Cu 도금액 내에 300 ppm TU이 첨가된 경우, 그림 2(e)와 그림 3(e)를 연관지어 보면, TU > 200 ppm에서는 TU의 과잉 혼입으로 전기화학적인 유효 Cu 이온의 농도는 감소되지만, Cu 이온-TU 착화합물의 흡착 구조를 무질서하게 함으로써 Ni 전극으로부터의 전자 전달 반응은 효과적으로 저해하지 못하는 것으로 판단된다.

그림 4는 직류 전류 인가 조건 하에서 Cu 도금액 내 혼입되는 첨가제의 농도에 따른 Cu 도금층의 표면 형상과 단면 형상을 전자 주사 현미경으로 각각 관찰한 결과이다. Cu 도금층의 표면 형상은 SVH 및 TU 첨가제 농도 조합에 따라 크게 변화하지는 않았으나, 전반적으로 첨가제의 혼입으로 도금층 표면 결정이 균질화되고 있음을 볼 수 있다. 첨가제가 포함되지 않은 순수 Cu 도금액에서 얻어진 도금층의 표면 형상은 스폰지와 같은 다공성 형태인 반면, SVH가 단독 첨가되었을 때는 SVH의 도금 촉진 특성으로 인해 도금 입자가 조대화 되는 경향을 나타내었다. 한편, TU 혼입 농도가 증가할수록 도금 입자가 미세하고 공극률도 낮음을 볼 수 있다.

그림 5는 각종 SVH/TU 농도 조합을 갖는 Cu 도금액 내에서 Ni 음극 시편 상에 구리 도금층을 형성한 후 도금층의 결정 구조를 XRD로 측정된 결과이다.  $2\theta = 43.35, 44.20, 74.10$  값에 해당하는 피크는 각각 Cu(111), Ni(111), Cu(220)이다. 따라서, 첨가제를 포함하지 않은 용액으로부터 전착된 Cu 도금층은 (222) 방향으로 주로 성장한 반면, SVH 및 TU를 포함한 도금액에서는 Cu 도금층이 주로

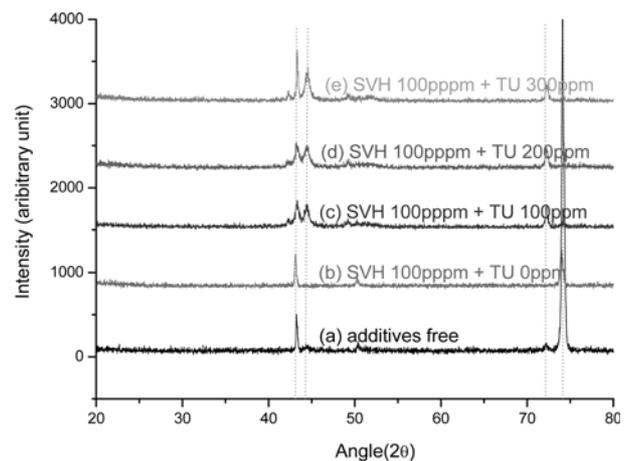


Fig. 5. XRD patterns for the Cu deposits obtained at constant potential of  $-0.25\text{V}$  on the Ni substrate in the Cu plating solution containing the different organic additives combination: (a) additives free, (b) 100 ppm SVH + 0 ppm TU, (c) 100 ppm SVH + 100 ppm TU, (d) 100 ppm SVH + 200 ppm TU, and (e) 100 ppm SVH + 300 ppm TU; Electroplating time: 40 min.

(111) 방향으로 성장함을 알 수 있다. SVH가 첨가된 경우에는 무첨가제로부터 전착된 Cu 도금층과 크게 다르지 않은 도금 성장 특성을 보였으나, TU가 혼입됨으로써 (222) 방향 성장이 억제되고 주로 (110) 방향 성장이 유도되었다. 그림 5(c)~(e)의  $2\theta = 44.20^\circ$ 에서 관찰되는 피크는 TU에 의해 도금층 성장이 저해됨으로써 도금층 두께가 얇아 기질 금속인 Ni의 영향이 반영된 것으로 보인다.

최종 제품의 품질이 도금체의 형상에 의해 좌우되는 정밀 도금 부품에서는 펄스 파형의 전류 인가 방식이 품질 제어 측면에서 필요하다. 그림 6은 선

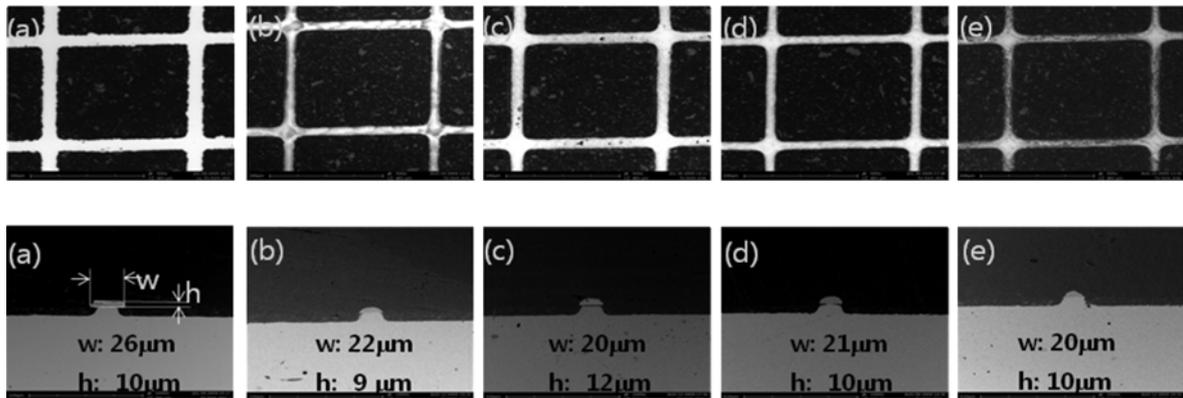


Fig. 6. Surface and cross-sectional SEM micrographs of Cu deposits on the Ni mesh substrate after the pulsation in the Cu plating solution containing different organic additives combination: (a) 100 ppm SVH + 10 ppm TU, (b) 100 ppm SVH + 50 ppm TU, (c) 100 ppm SVH + 100 ppm TU, (d) 100 ppm SVH + 200 ppm TU, and (e) 100 ppm SVH + 300 ppm TU; Pulse wave:  $-52 \text{ mA (1ms)}/14 \text{ mA (4 ms)}$ ; Electroplating time: 5 min.

폭  $20 \mu\text{m}$ 를 갖는 격자 형상의 Ni 전극 위에 펄스 전류를 인가하여 얻은 구리 도금 형상 단면 및 표면 사진이다. 펄스 도금을 5분간 실시한 후 형성된 Cu 도금 형상을 비교해 보면, 도금층 두께는 약  $10 \mu\text{m}$ 로써 SVH 및 TU가 첨가된 Cu 도금액에서  $2 \mu\text{m}/\text{min}$  가량의 도금 속도를 가지는 것으로 나타났다. SVH가 단독 첨가된 도금액에서는 Cu 격자 선평이  $26 \mu\text{m}$ 에 이르러 횡축 방향 성장은 촉진된 반면, 종축 방향 성장은 억제되어 비교적 관상에 가까운 도금체 형상을 보였다. TU가 추가적으로 첨가됨에 따라 횡축 방향 성장은 억제되는 경향을 나타냈는데, TU  $100\sim 300 \text{ ppm}$ 에서 선평에 거의 일치하는 도금체를 얻을 수 있었다. Cu 도금층의 종축 방향 성장 및 형상 제어 측면에서는 TU가  $100\sim 200 \text{ ppm}$  혼입되었을 때 가장 자리 부위의 형상 손실이 적어 격자 형상을 잘 구현하고 있음을 볼 수 있다. 그리고, Cu 메쉬 도금층 표면을 살펴보면 TU  $100 \text{ ppm}$ 이 첨가되었을 때는 국부적으로 두꺼운 도금층이, TU  $300 \text{ ppm}$ 이 첨가되었을 때는 격자 중앙 부위에 도금이 충분히 이루어지지 않은 것이 관찰되었는데, 본 실험 조건에서는  $100 \text{ ppm SVH} + 200 \text{ ppm TU}$ 이 패턴 형성에 가장 양호한 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

규칙적인 패턴을 가지는 구리 도금체를 제조하기 위해서는 유-무기 첨가제와 함께 펄스 파형의 전류를 복합적으로 적용하는 것이 필요하다. 본 연구에서는 벤젠 작용기를 갖는 SVH와 TU를 복합적으로 사용하여 구리 전기 도금을 통해 정밀 메쉬 패턴을 구현하였다.

1. 구리 이온 환원 반응에서 SVH는 촉진제로서, TU는 억제제로서 전기화학적 역할을 하는 것으로 나타났다. 또한, 두 가지 유기 화합물을 구리 도금액에 혼입하였을 때 구리 이온-TU간의 상호 작용력은 구리 이온-SVH보다 커서 동전위 분극 거동 및 open circuit potential 전이 경향을 지배하여, 전기화학적 거동이 TU의 농도에 의해 좌우되었다.

2. 두 가지 유기 화합물이 혼합된 구리 도금액에서 정밀 메쉬를 제조한 결과, SVH는 메쉬 형상의 종축 방향 성장을 제어하였고, TU는 횡축 방향 성장을 제어하였다. 펄스 파형 전류를 적용하여 선평  $20 \mu\text{m}$ 의 구리 메쉬를 구현하는데 있어, 도금 표면 균일도와 두께 방향 형상 측면에서 혼합 첨가제의 최적 농도는  $100 \text{ ppm SVH}$ 과  $200 \text{ ppm TU}$  조성인 것으로 밝혀졌다.

#### 후 기

본 연구는 지식경제부의 21세기 프론티어기술개발사업의 일환인 차세대소재성형기술개발사업 및 국가 플랫폼 기술개발사업 연구비 지원으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. M. Yoshino, Y. Nonaka, J. Sasano, I. Matsuda, Y. Shacham-Diamand, T. Osaka, *Electrochim. Acta* 51 (2005) 916.
2. M. Hasegawa, Y. Okinaka, Yosi Shacham-Diamand, T. Osaka, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 9 (2006) C138.
3. M. Hasegawa, N. Yamachika, Yosi Shacham-Diamand, Y. Okinaka, T. Osaka, *Appl. Phys. Lett.*,

- 90(10) (2007) 101916.
4. N. Tantavichet, M. D. Pritzker, *Electrochim. Acta* 50 (2000) 1894.
  5. S. N. Atchison, R. P. Burford, C. P. Whitby, D. B. Hibbert, *J. Electroanal. Chem.*, 399 (1995) 71.
  6. Q. B. Zhang, Y. X. Hua, Y. T. Wang, H. J. Lu, X. Y. Zhang, *Hydrometallurgy* 96 (2009) 291.
  7. H. Zhang, Z. Jiang, Y. Qiang, *Mater. Sci. Eng. A* 517 (2009) 316.
  8. S. Varvara, L. Muresan, A. Nicoara, G. Maurin, I. C. Popescu, *Mater. Chem. Phys.*, 72 (2001) 332.
  9. M. Quinet, F. Lallemand, L. Rieq, J.-Y. Hihn, P. Delobelle, C. Arnould, Z. Mekhalif, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 1529.
  10. A. E. Bolzn, I. B. Wakenge, R. C. V. Piatti, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.*, 501 (2001) 241.
  11. J.-Y. Lee, J.-W. Kim, B.-Y. Chang, H. T. Kim, S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) C333.