

금속표면처리
Journal of the Metal Finishing Society of Korea
Vol. 18, No. 3, Sept., 1985

〈연구논문〉

電解銅薄의 優先方位, 斷面組織, 表面形態 및 機械的 性質

金 潤根*, 李 東寧

서울대학교 공과대학 금속공학과

Preferred Orientation, Microstructure, Surface Morphology and Mechanical Properties of Electrodeposited Copper Foils

Yoon Keun Kim and Dong Nyung Lee

Department of Metallurgical Engineering
Seoul National University, Seoul, 151, Korea

Abstract

A study has been made of preferred orientation, cross sectional microstructure, surface morphology and mechanical properties of copper foils fabricated by electrodeposition on 304 stainless steel plate from copper sulfate baths for high speed plating.

The preferred orientation of the copper foils changed from the [110] to the [111] texture with decreasing bath temperature and increasing cathode current density. The foils with the [110] texture had the field oriented texture type structure and the surface of many asperities grooved approximately perpendicular to the substrate. A specimen with the [111] + [311] texture had the lower strength than one with the [110] texture, if they were obtained under similar electrolysis conditions.

1. 서 론

구리는 전도성과 연신율이 좋으며 내식성과 기계적 성질이 양호한 편이므로 이들 성질이 요구되는 곳에 널리 사용되어 왔으며 최근에는 얇게 도금시켜 얻은 동박이 회로기판의 도체로 많이 쓰이고 있다.

전해동박은 기계적으로 제조한 동박(압연동박)에

비하여 순도가 좋으며 전해조건을 변화시켜 기계적 화학적 성질을 바꿀수 있으며 후처리가 용이하다는 잇점이 있는데 전해동박의 제조기술은 대개가 개개 업체의 고유기술로 되어 있다. 그러므로 이에 대한 학술적 연구논문은 꼭 적은편이다.

본 연구에서는 여러 전해조건에서 얻은 동박의 우선방위, 단면조직, 표면모양, 기계적 성질을 이들 성질 상호간의 관계에 중점을 두고 조사 고찰하였다.

* 현재 주식회사 일진 기술연구소 책임연구원.

2. 실험방법

양극으로는 전기농을 가열한후 압연하여 11.3×11cm 로 절단하여 양극주머니를 씌워 사용하였다. 음극 은 두께 1mm인 304 스텐레스 강판을 11.3×12cm 로 절단하여 사용하였다. 절단한 음극판은 연마지 (# 400, 600, 800, 1000, 1200, 2000)로 연마하여 전착층에 대한 음극판의 우선방위 영향을 감소시켰 으며 양극과 음극판의 탈지액으로는 트리클로로에 탈렌 또는 알카리 탈지액을 사용하였는데 알칼리 탈지액은 NaOH 12g/l, Na₂CO₃ 11g/l, Na₂SiO₃ 18g/l, 합성세제 19g/l의 혼합액이었으며 탈지는 이 탈지액의 끓는 상태에서 5분간 시행하였다.

전착되는 음극부분은 투명 아크릴판을 이용하여 50cm²로 한정시켰다. 실험장치로는 온도조절, 가열, 냉각, 교반을 동시에 할 수 있는 방법을 고안하였다. 두께 4mm인 아크릴 판으로 15×17×18cm의 전해조를 만들어 그 밑 부분에 지름 12mm의 구멍을 만들고 여기에 아크릴 파이프를 끼워 이곳으로 전해액이 나와 여과통으로 향하게 하였다(Fig. 1)

전해액으로는 황산동 용액을 사용하였는데 고속 도금의 경우를 감안하여 고농도를 사용하였다.^(1,2)

전해액의 조성은 Table 1 과 같다. 사용액은 B, C용 액에 비하여 농도가 낮으며 B, C 용액은 비중 1.185 로써 같으나^(3,4) 황산동과 황산을 약간 변화시킨 것이다.

Table 1 Chemical composition of plating baths

Solution	CuSO ₄ ·5H ₂ O (g/l)	H ₂ SO ₄ (g/l)
A	170	50
B	220	100
C	240	80

이 전해액은 활성탄처리를 하여 유기물질을 제거하였으며 다시 여과하여 불순물을 없애고 전해도 중 동박이 취성을 띠게되면 다시 활성탄처리를 하였다. 전류밀도는 2에서 20A/dm² 까지 2A/dm² 간격으로 변화시켰고 도금온도는 25℃에서부터 65℃ 까지 5℃ 간격으로 변화시켰는데 이 이상은 용액 증발이 너무 심하고 도금조가 휘기 때문에 올리지 않았다.

전착층의 목표 두께는 35μm이었으며 시편의 두께를 계산할때는 인장시험부근의 동박을 적당한 크기로 잘라내어 넓이를 측정후 무게를 0.1mg정밀

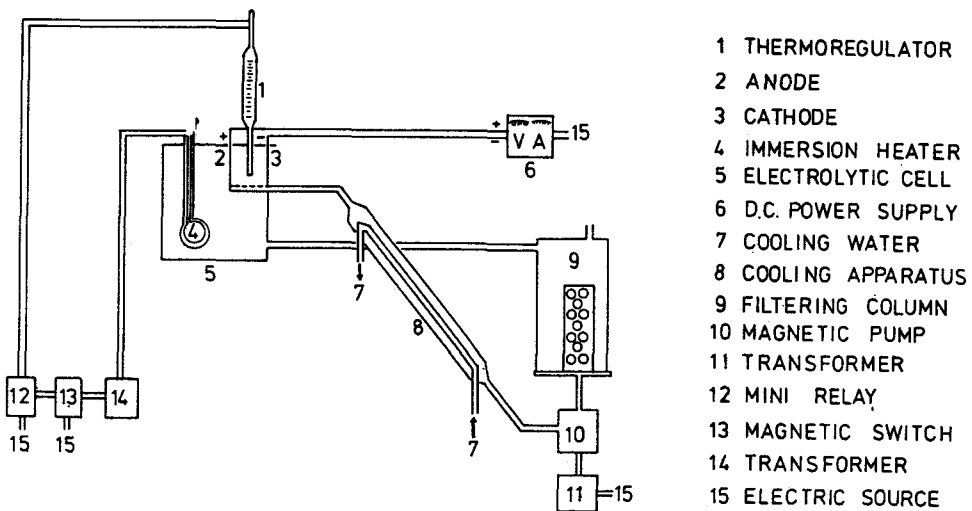


FIG1 Schematic diagram of experimental apparatus.

도로 측정하여 두께를 산출하였다. 각 전해 조건에 따라 두께를 측정한 동박은 표점거리 1인치(2.54 cm)의 인장시편 규격⁽⁵⁾에 따라 시편을 따내었다. 인장시험기로는 인스트론 시험기를 사용하였고 크로스헤드 속도는 2mm/min로 하였다.

동박의 표면모양은 주사전자현미경으로 3000배에 서 관찰하였다. 동박의 단면조직을 관찰하기 위하여 호마이카로 마운팅 한 다음 연마한 후 산화마그네슘 분말로 연마하였으며 시편의 상하면이 평행하게 하여 경도측정에도 이용하였다. 부식액으로는 부피로 NH₄OH 5, H₂O 5, H₂O₂ (3%) 3~5를 사용하였으며 40-60초 동안 부식시켜 현미경 조직을 관찰하였다.

시편의 우선방위 측정을 위하여 X-선 회절시험을 하였으며 [110]과 [111] 집합조직이 잘 발달된 시편 2를 택하여 숄츠반사법 (Schulz reflection method)으로 [111] 극점도도 구하여 보았다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 전해조건에 따른 동박의 우선방위

여러 전해조건에서 얻은 시편의 집합조직 계수를 Table 2, 3, 4에 종합하였다. 이 집합조직계수 (Texture coefficient : TC)는 다음과 같이 정의한다.

$$TC(hk\ell) = \frac{I(hk\ell)/I_0(hk\ell)}{\frac{1}{n} \sum \frac{I(hk\ell)}{I_0(hk\ell)}}$$

여기에서 I는 실험시편의 (hkℓ) 면에 대한 측정적분 강도이고 I₀는 표준분말시편의 (hkℓ) 면에 대한 측정적분강도로써 구리 분말시편의 경우 (111), (311), (110), (100), 면들의 적분강도는 각각 100, 46, 20, 17이다. 그리고 n은 측정반사면의 수이다.

만일 모든 회절면의 집합조직계수의 값이 1이면 결정립의 방위가 무질서하게 분포되어 있음을 나타내며, 만일 어떤 회절면의 집합조직계수값이 4이면(본 연구에서는 4개의 회절면을 택하였으므로)

모든 결정립의 그 회절면이 전부 전착면에 평행하다.

Table 2, 3, 4의 결과를 검토하여보면 전해온도가 상승할수록, 전류밀도가 감소할수록 시편의 집합조직이 (111) → (311) → (110) 방위 순으로 변함을 알 수 있다. 용액의 농도변화가 우선방위에 미치는 영향은 실험의 범위내에서는 그렇게 현저하지 않았다. 이러한 결과는 낮은 음극분극(낮은 음극전류밀도, 높은 욱온과 금속이온농도)일수록 높은 표면에너지의 결정면이 전착층과 평행하게 된다는 사

Table 2 . Texture coefficients of reflection planes of copper deposits from A solution

	R. P. C. D (A/d ² m) T (°C)	111	100	110	311
		65	16 12	0.04 0.14	0.06 0.16
60	14 20	0.08 0.14	0.20 0	3.12 3.70	0.56 0.25
55	14 20	0.22 0.40	0.09 0	3.15 3.75	0.53 0.14
50	14 20	0.04 0.14	0.01 0.06	3.67 3.20	0.26 0.62
40	8 14 18	0.31 0.48 0.49	0.40 0.49 0.60	2.32 1.85 1.73	0.75 1.26 1.16
35	10 14 20	0.99 1.71 2.74	0.25 0.57 0.17	2.20 0.51 0	0.55 1.20 1.06
30	10 18 20	1.32 1.40 1.85	0.45 0.31 0.35	0.50 0.11 0	1.72 2.21 1.80
25	6 12 18 20	0.96 1.42 2.28 2.51	1.02 0.20 0.50 0.20	0 0 0 0	2.00 2.36 1.21 1.30

Table 3. Texture coefficients of reflection planes of copper deposits from B solution

C. D. T(°C)	R. P. (A/d ² m)	111	100	110	311
65	10	0.07	0.21	3.25	0.50
	12	0.13	0.17	3.14	0.52
	16	0.17	0.09	2.93	0.90
	20	0.25	0.24	2.88	0.62
60	10	0.02	0.37	3.04	0.67
	14	0.06	0.56	2.89	0.40
	20	0.08	0.22	2.71	0.97
55	10	0.03	0.67	2.81	0.40
	14	0.04	0.90	2.64	0.37
	20	0.11	0.19	2.20	1.48
50	10	0.06	0.32	2.74	0.93
	14	0.11	0.21	2.41	1.25
	20	0.13	0.35	2.14	1.38

실⁽⁶⁻¹²⁾과 부합된다. 왜냐하면 격자면의 표면에너지가 면심입방정의 경우 (111), (311), (110) 순으로 증가하기 때문이다. 이에 대한 자세한 이론적 설명은 참고문헌(10)에 기술되어 있다.

한편, X-선 디프랙토미터로 측정된 집합조직의 정확성을 확인하기 위하여 (111)면과 (110)면의 집합조직계수가 큰 시편의 (111) 극점도를 구하여 본 결과 각각 Fig. 2와 3과 같았다. 이 결과는 예상대로 동박의 집합조직이 전장방향에 대하여 대칭이며 각각 (111)과 (110) 집합조직을 갖고 있음을 뜻한다.

3-2 단면조직

이동녕 등⁽⁷⁻¹²⁾은 전착층 단면의 현미경조직이 우선방위와 밀접한 관계가 있다는 것을 발표하였다.

Fig. 4는 여러가지 집합조직을 가진 동박 단면의 현미경 조직 사진이다. Fig. 4(a)는 거의 100% (110) 집합조직을 가진 시편의 조직을 나타내는데 결정립이 전장방향으로 길게 늘어나 있는 전장방향

Table 4. Texture coefficients of reflection planes of copper deposits from C solution

C. D. T(°C)	R. P. (A/d ² m)	111	100	110	311
65	16	0.01	0.04	3.75	0.20
	20	0.03	0.28	3.52	0.17
60	16	0.03	0.04	3.58	0.35
	20	0.07	0.20	3.44	0.32
55	16	0.06	0.09	2.91	0.92
	20	0.12	0.66	2.65	0.58
50	10	0.03	0.24	3.28	0.47
	18	0.19	0.06	2.14	1.60
40	8	0.03	0.27	2.74	0.99
	12	0.22	0.47	2.03	1.26
	18	0.35	0.45	1.75	1.45
35	2	0.19	0.22	2.61	1.04
	14	0.14	0.98	1.89	0.99
	20	0.28	0.84	1.58	1.41
30	14	1.00	0.91	0.84	1.27
	18	1.21	0.83	0.40	1.56
	20	1.30	0.27	0.35	2.14
25	8	1.23	1.64	0.39	0.73
	10	1.37	0.78	0.33	1.52
	18	1.63	0.54	0.32	1.51
	20	2.08	0.32	0.23	1.27

연신형조직을 가지는 것이 특징이다. 결정립계같이 보이는 선중 상당부분이 쌍정면의 자취임도 알 수 있다. 이 쌍정면들이 (111) 면임을 고려하면 이면과 90°나 35.3°를 이루는 면이 (110) 면이므로 이 시편과 같이 거의 100% (110) 집합조직을 갖는 시편이 전장방향연신형 조직을 갖게 되고 비슷한 전해조건에서는 (110) 집합조직을 갖는 시편은 결정립계가 (111) 면이 되는 경향이 있기 때문에 기동모양 결정립의 폭이 다른 집합조직을 갖는 시편의 결정립의 폭보다 훨씬 작게 된다.^(11,12) 이 실험에서는

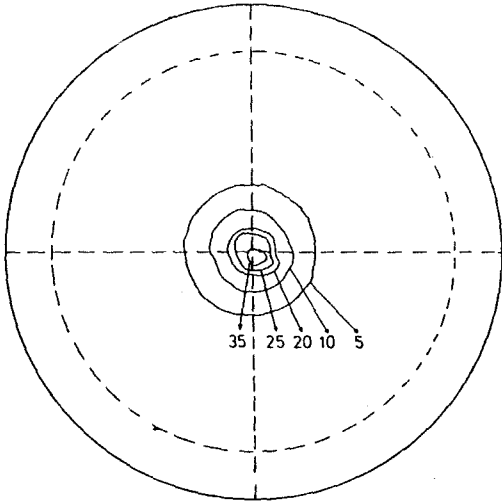


Fig. 2 (111) pole figure for copper deposit from A solution at 25°C 18A/dm². Intensity in arbitrary units.

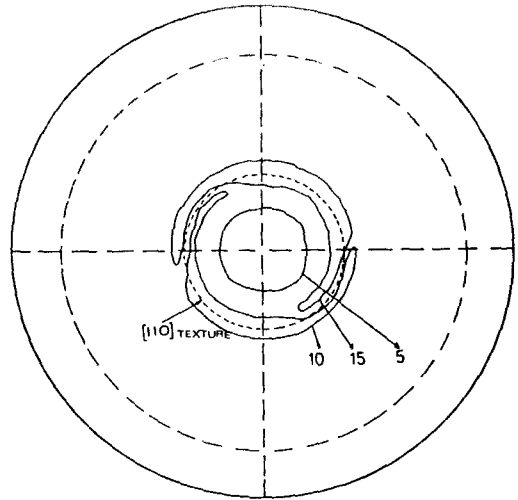
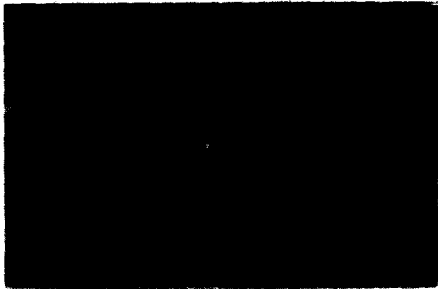
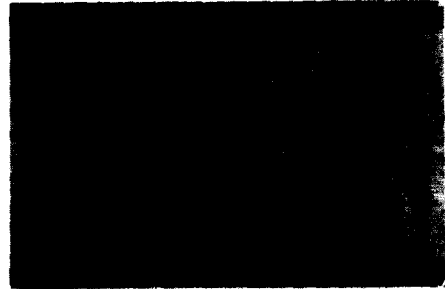


Fig. 3 (111) pole figure for copper deposit from C solution at 65°C 20A/dm². Intensity in arbitrary units.



(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4 Microstructures of cross sections of copper foils obtained from (a) Solution C, 60°C, 10A/dm² (b) Solution B, 50°C, 10A/dm² (c) Solution A, 25°C, 20A/dm² (d) Solution C, 35°C, 20A/dm².

얻지 못하였으나 100% (111) 집합조직을 가진 시편의 단면조직은 전착면과 평행한 층상조직을 나타내었는데⁶⁾ 이 집합조직을 가진 시편은 (111)면이 전착층과 평행하므로 (111)쌍정면이 층상으로 보이게 한 것이다. 이같은 사실을 이용하면 Fig. 4의 (b), (c), (d)의 조직도 쉽게 설명할 수 있다.

Fig(b)에서는 쌍정면의 자취로 생각되는 평행선이 상당부분 전장 방향과 비스듬하다. 그러므로 (110)면의 집합조직계수 4보다 상당히 작을 것이라는 분석과 같이 이 시편의 (110)면의 집합조직계수가 2.74이고 (311)의 집합조직계수가 0.93으로 증가하였다(Table 3). Fig. (c)의 시편에서는 (110)면의 집합조직계수가 0이고 (111)면의 집합조직계수가 상당히 증가하여 2.51이나 되었다(Table 2). 그러나 (111)면의 계수가 4에 훨씬 미달하므로 전착면에 평행한 층상 조직은 관찰되지 않았다. Fig.(d) 시편의 우선방위는 어느 결정면도 상당한 크기의 집합조직계수를 가지지 못하고 비교적 결정립의 무질서 분포를 하고 있기 때문에 현미경 조직도 비교적 등방성을 나타내고 있다.

3-3 표면모양

Fig. 5는 A용액에서 여러가지 전해조건에서 얻은 동박표면의 주사전자현미경 조직사진을, Fig. 6은 C용액에서 얻은 동박표면의 주사전자현미경 조직사진을 나타낸다. Fig. 5의 왼쪽사진은 (110) 집합조직을 가진 시편의 표면조직인데 돌기가 산모양을 하고 있는 것이 특징이다. 산고랑은 전착면과 거의 수직을 이룬 (111)면들이 서로 만나서 만들어졌다고 해석할 수 있다. (111)면과 (110)면이 서로 수직을 이루기 때문에 (110) 집합조직을 가진 시편(시편의 결정립의 (110)면이 전착면과 평행, 따라서 (110)방향이 전착면과 수직이다)의 표면은 많은 산고랑을 가진 산의 모양을 하고 있다.¹²⁾ 같은 산모양을 하더라도 온도가 높을수록 산의 크기가 더욱 커짐을 알 수 있다. 이것은 온도가 높을수록 결정적 성장속도가 증가하여 결정립이 커지기 때문이다. 여기서 주의하여야 할 것은 산 하나가 하나의 결정

립으로 된 것이 아니고 여러개의 결정립으로 구성되어 있다는 것이다(Fig. 4).

전해온도가 40°C 이하로 떨어짐에 따라 (111)면으로 생각되는 면이 전착면과 수직되게 놓여 있는 정도가 훨씬 감소하는 것을 볼 수 있다 (Fig. 5의 40°C, 35°C). 그러므로 이러한 시편의 (110)의 집합조직계수는 감소할 것이다. (Table 2). Fig. 5의 25°C 시편은 표면이 매우 평활하며 강한 우선방위도 갖고 있지 않다. 온도가 낮아 음극분극이 증가하여 핵발생속도가 증가함으로써 뚜렷한 우선방위를 가질수도 없고 결정립도 미세하여진 것이다.

Fig. 6의 시편은 모두 (110) 집합조직을 가지고 있어서 표면이 모두 산모양을 하고 있는데 온도가 높을수록 전류밀도가 작을수록 즉 음극분극이 작을수록 산이 커짐을 보여준다.

3-4 기계적 성질

여러가지 전해조건에서 얻은 동박의 인장강도와 연신율을 Fig. 7, 8, 9에 나타내었다. 실험의 범위내에서는 전류밀도보다 전해액 온도가 인장강도와 연신율에 더 큰 영향을 주었다. 욱온도의 상승에 따라 예상대로 인장강도는 감소하였으나 연신율은 용액에 따라 약간 차이가 있었다.

B용액의 경우에는 넓은 온도범위에서 실험하지 않았기 때문에 알 수 없으나 A용액과 C용액에서는 각각 약 35°C와 30°C에서 인장강도의 극소값이 나타났다. 이 온도보다 높은 온도에서 얻은 시편이 (110) 집합조직을 가지고 있었고 이 온도에서 얻은 시편은 (111)+(311) 집합조직을 가지고 있었다.

3-2절에서 지적인 바와 같이 (110) 집합조직을 가진 면심입방정 금속 전착층은 전장방향연신형 결정립을 가지고 있으며 결정립계는 표면에너지가 가장 작은 (111)면이 되는 경향이 있기 때문에 비슷한 전해조건에서는 폭이 훨씬 작은 결정립을 갖게 된다. 그러므로 비슷한 전해조건에서 얻어진 시편의 경우에는 다른 집합조직의 시편보다 (110) 집합조직의 시편이 더 큰 인장강도를 갖게 된다. 이 때문에 A와 C 용액에서 얻은 시편의 인장강도가 극

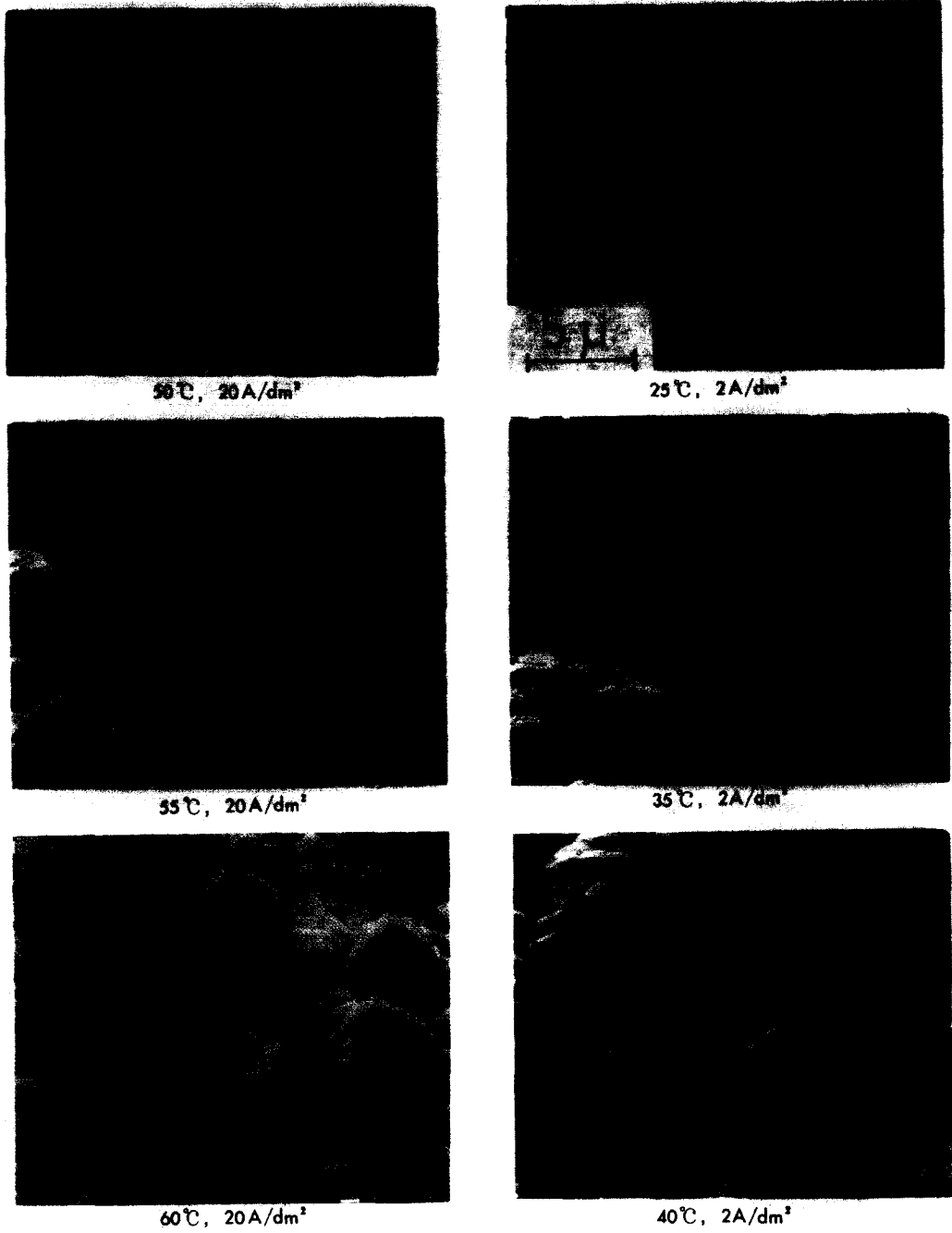


Fig. 5 Scanning electron micrographs of surfaces of copper foils from solution A under various electrolysis.

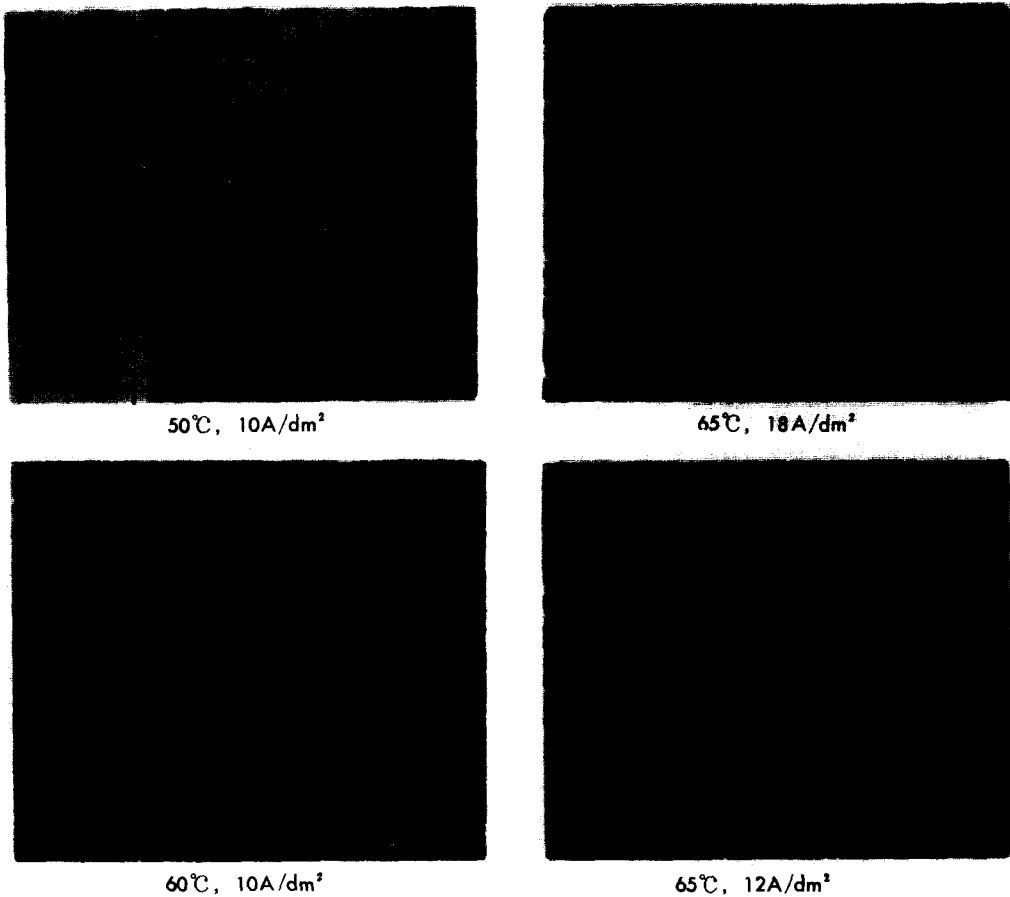


Fig. 6 Scanning electron micrographs of surfaces of copper foils from solution C under various electrolysis conditions.

소로 되는 경우가 생긴 것이다. 만일 동박의 집합조직이 같다면 욱 온도가 상승할수록 결정립의 크기가 커질 것이고 인장강도가 감소할 것이다. 연신율도 집합조직이 변하는 온도에서 그 변화 경향이 달라지는 것을 볼 수 있다.

4. 결 론

① 고속도금용 황산동 욱에서 얻은 약 $30\mu\text{m}$ 두께의 동박의 우선방위는 음극분극이 작을때 (110) 집합조직, 분극이 클때는 (111) 집합조직이 얻

어졌다.

- ② 동박단면의 현미경조직이 집합조직과 밀접한 관계가 있는데 (110) 집합조직의 경우 폭이 좁은 전장방향연신형 결정립이 얻어졌다.
- ③ 동박표면의 모양도 집합조직과 밀접한 관계가 있는데 (110) 집합조직의 경우 많은 산고랑을 가진 산모양의 돌기가 발달하였다.
- ④ 동박의 인장강도와 연신율도 집합조직에 따라 다소 변화하는데 집합조직이 비슷하면 전해온도가 높을수록 인장강도는 감소하였다.

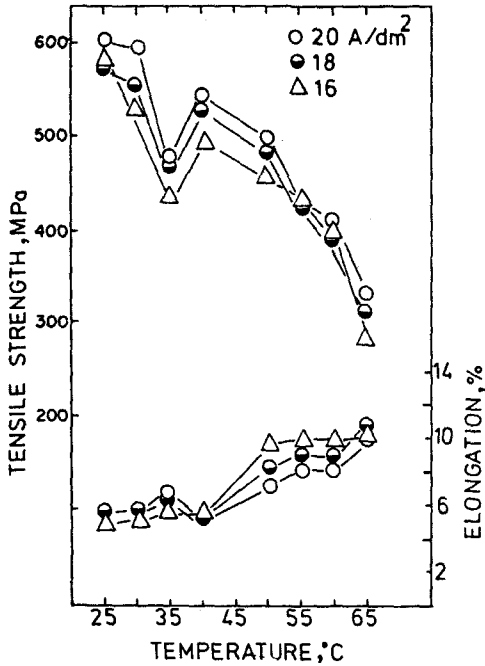


Fig. 7 Variations of tensile strength and elongation with temperature for copper deposits from A solution.

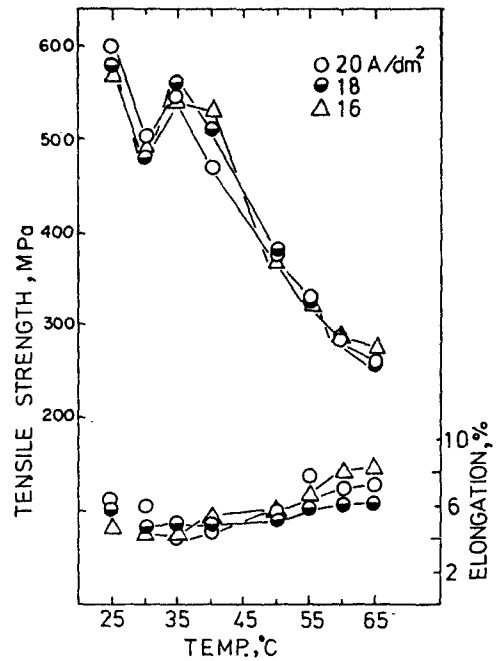


Fig. 8 Variations of tensile strength and elongation with temperature for copper deposits from C solution.

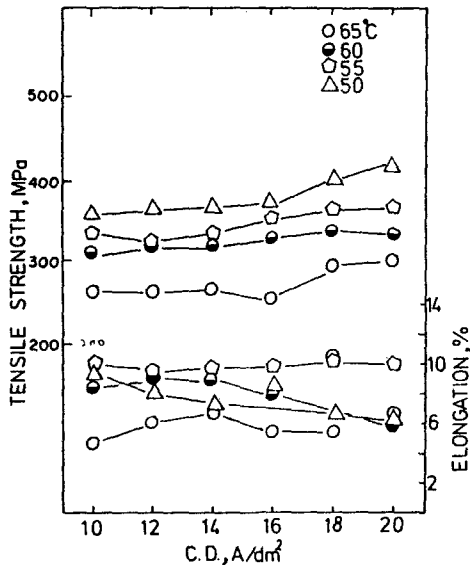


Fig. 9 Variation of tensile strength and elongation with current density for copper deposits from B solution.

— 후 기 —

이 연구는 주식회사 일진의 연구비 지원에 의하여 이루어졌으며 이에 감사하고 연구진행중 실험에 도움을 준 지충수, 최세영, 이성호, 전순경, 오영국, 윤우석 여러분께도 감사를 드린다.

— 참고문헌 —

1. Yamashita et. al. : U. S. P. 4053370 Oct. 11, (1977)
2. D. J. Arrowsmith: Adhesion of Electroformed copper and nickel to plastic laminates
3. W. Blum and G. B. Hogaboom: Principles of electroplating and electroforming, McGraw-Hill Book Co., N. Y. (1949)
4. 염희택 : 금속표면처리, 문운당(1974)
5. ASTM E 345-69

6. 이동녕, 장영원 : 대한금속학회지 **12**, 243(1974)
7. 박정렬, 이동녕 : 대한금속학회지 **14**, 359(1976)
8. D. N. Lee, G. C. Ye: Plating and Surface Finishing **68**(11), 46(1981).
9. G. C. Ye, D. N. Lee: Plating and Surface Finishing **68**(4), 60(1981)
10. G. C. Ye, D. N. Lee: Chemical Metallurgy - A Tribute to Carl Wagner, N. A. Gokcen, ed., TMS-AIME, p. 493(1981).
11. H. R. Lee, D. N. Lee: Proc, 4th Asian-Pacific Corrosion Control Conference, May 26-31, 1985, Tokyo, Japan, p. 955,
12. D. N. Lee, Y. K. Kim: Proc. 2nd Asian Metal Finishing Forum, June 1-3, 1985, Tokyo Japan, p. 130.