

무기 첨가제에 대한 PCB제조용 무전해 동도금액의 영향

이 홍 기* · 이 주 성

한양대학교 공업화학과

*전주우석대학교 화학과

Effects of Inorganic Additives on Electroless Copper Plating Bath for PCB

Hong-Ki Lee*, Ju-Seong Lee

Dept. of Industrial Chem., College of Engineering, Hanyang University

*Dept. of Chemistry, Woosuk University

초 록 무전해 동도금액에서의 각종 안정제, 촉진제등의 첨가제에 따른 영향을 고찰하였다. 욕의 기본성분은 황산구리 10g/l, EDTA·2Na 40g/l, 포르말린 3ml/l, pH조절용 수산화나트륨 용액으로 조성하였고, 안정제, 도금속진제 및 개면활성제의 첨가에 따른 분극곡선을 검토하여 도금액의 경향을 검토한 뒤 농도변화에 따른 도금속도를 측정하여 최적조건을 구하였다. 안정제는 α , α' -dipyridyl과 NaSCN을 혼합 사용하는 것이 좋았으며 촉진제로는 pyridine이 개면활성제로는 PEG 4000이 좋았다. 첨가량은 5mg/l이하의 미량이었으며 이후 첨가량이 증가함에 따라 도금속도는 직선적으로 감소하였다.

Abstract The influences of additives used for stabilizer and accelerator on electroless copper plating bath was studied. Composition of base bath was cupric sulfate 10g/l, EDTA-2Na 40g/l, formalin 3ml/l and sodium hydroxide solution for pH adjust. Several accelerators, stabilizers and surfactants had been added in the bath and polarization curves were carried out. Also the effects of concentration on deposition rate was investigated. Using α , α' -dipyridyl and sodium thiocyanate together shown better results as stabilizer. Pyridine, PEG 4000 was proper as accelerator and surfactants, respectively. It was confirmed that control the amount of additives less than 5mg/l was recommended and linear decrease of deposition rate was occurred after this amount.

1. 서 론

전자산업의 발달로 인해 전자기기는 소형화, 경량화 및 다기능화를 요구하게 되고 여기에 사용되는 반도체 소자와 함께 인쇄회로기판(printed circuit board; 이하 PCB로 약칭)에도 고밀도화, 고집적화가 필요하게 되었다. 이를 위한 방법에는 PCB에서의 배선층을 집착하고 집속시키는 다층화 방법과 바깥층의 회로를 미세화하고 안팎을 0.2 - 0.4mm 정도의 작은 쓰루홀을 만드는 고밀도 인쇄회로 방법이 있으며 모두 쓰루홀에 도체를 형성시키게 되는 구리도금을 균일하게 적출시키야 된다. 이를 위해 판 전체에 도전성을 부여하기 위해 2-3um의 얇은 무전해 구리도금을 하고 포토레지스트로 회로가 아닌 부분을 가린 다음 30-40um의 전기동도금을 하거나 무전해 구

리도금에 의해 40um정도 올리는 방법이 있으나 두 경우 모두 무전해 도금액의 조성에 따른 피복의 불균과 도금속도가 중요하다¹⁾²⁾.

무전해 구리도금은 1947년 Narcus가 무도체에 구리를 환원 식출시키는 방법을 소개한 후 1956년 인쇄회로기판에 이를 응용하여 "Kopper Kold"라는 상품명으로 소개되었다³⁾. 이후 1959년에는 Soubestre는 도금액에서 자연적으로 제1산화 구리입자가 생성되고 이것이 촉매핵으로 작용하여 구리분말을 식출시키고 욕의 분해가 빨라지므로 안정제를 사용하여 욕의 분해를 방지하였다⁴⁾.

무전해 구리도금에 요구되는 조건으로는 욕속시 수지부의 구멍 내벽에 균일하게 피복이 되어야 하며 세척 및 전기동도금 공정에서 견딜수 있는 충분한 두께를 갖고 부품납땜 공정시 내층 동박과 구리도금과의 밀착성이 좋아

균열이 생기지 않아야 된다. 또한 석출된 구리가 인쇄회로 기판에 적합한 고유전기저항등 전기적 성능과 인장강도, 연신율 및 강인성을 갖고 있어야 된다.

본 연구는 각종 첨가제에 따른 욱의 안전성, 균일 전착성, 밀착성 및 도금속도를 검토하여 우수한 특성을 보이는 무전해 구리도금액을 개발하고자 하였다.

2. 실험 방법

2-1. 시약 및 전처리공정

본 실험에 사용된 시약은 특급시약을 정제 없이 사용하였으며 도금액조제에 사용된 시약 및 기본욕을 Table 1에 나타내었다. 우선 기본 도금액으로는 황산구리 10g/l, EDTA 40g

/l, 포르말린 3ml/l를 배하였으며, 도금에 필요한 pH조절은 pH미터를 이용하여 수산화나트륨 수용액으로 조절하였다. 구리(I)의 착화제이며 안정제로 사용된 $-CN$, $-CSN$ 기가 있는 화합물과 촉진제로 사용된 질소 및 질소-황 화합물 및 계면 활성화를 도금액 중에 $5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-6} g/l$ 되게 첨가하여 각각의 도금 특성을 조사하였다. 도금소지는 0.3~1mm의 through hole이 뚫린 에폭시 수지를 3cm × 2.5cm의 크기로 잘라 사용하였고 에폭시 수지 시편의 전처리 공정은 현재 직접 공장에서 사용하고 있는 shipley사 제품의 전처리 액을 사용 수세, 에칭, 활성화 처리공정의 차례로 진행하였다.

Table 1. Composition of Base Plating Bath and Chemicals Used for Additive.

Base bath	CuSO ₄ · 5H ₂ O 10g/l, HCHO 30ml/l EDTA · 2Na 40g/l, NaOH pH adjust	
Additives	Characteristics	Chemicals
Stabilizer	Cu(I)	α, α' -dipyridyl, NaSCN, KSCN, KOCN,
	-CN	NaCN, o-Phenanthroline, Dicyanodiamide
	-CS	Thiourea, 1-Acetyl-2-thiourea, 1-Allyl-2-thiourea
Accelerator	N-compound	Pyridine, Triethanolamine, Dimethyl-p-phenylenediamine HCl
	N-S compound	2-Mercaptobenzothiazole, Benzothiazole, 2-Methylbenzimidazole, 2-Mercaptobenzimidazole, Na-diethyldithiocarbamate
Surfactants	Ethylene glycole,	PEG 400, 600, 4000,
	Ethylene oxide,	Pluronic p 85,
	Phosphate ester	Gafac RE-610

2-2. 도금 및 분극곡선 측정 장치

무전해 구리도금장치는 항온조에 소정의 도금액을 넣어 일정온도가 된 후 활성화된 에폭시 수지 시편을 도금 용액내에 넣고 왕복운동 교반기로 시편을 일정한 속도로 좌우 또는 상하로 움직이며 도금하였다. 각 첨가제에 따른 도금 속도의 영향을 살펴보기 위한 분극곡선의 측정은 Fig.1에 표시한 바와 같이 미국 EG & G Princeton Applied Research사의 model 173, Potentiostat/galvanostat 및 model 175, Universal programmer를 전해 cell에 연결시켜 일본 National사의 Vp-64, X-Y-t Recorder로 기록하였다. 작업전극은 백금선에

구리도금을 하여 사용하였고 상대 전극은 백금판 전극을 기준 전극은 포화 칼로멜 전극을 사용하였다. 분극측정은 전류가 거의 흐르지 않는 영전류 부분인 매우 작은 전류 밀도 범위에서 측정하였다. 도금두께와 도금속도의 측정은 분극곡선의 기울기로부터 도금속도의 일반적인 경향을 확인할 수 있었고 도금전후의 시편의 무게 차이를 단위면적으로 계산하여 환산하거나 전해식도금두께 측정기를 사용하였다. 밀착력측정은 도금된 시편위에 3mm × 3mm의 정사각형 구멍을 낸 견출지를 붙이고 이 구멍의 중앙에 구리선을 순간적으로 납땀한 후 이 시편을 Instron(U.T.M)으로

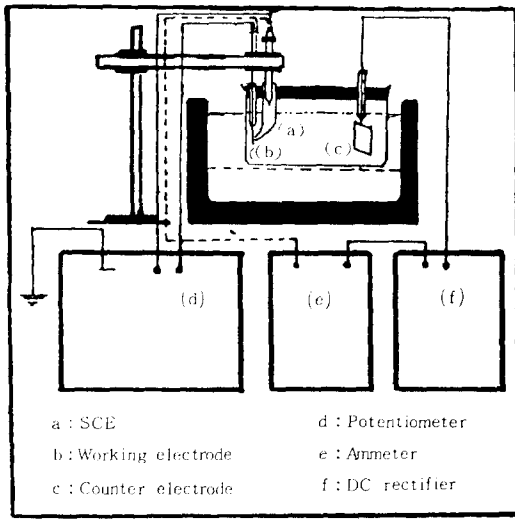


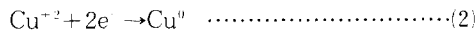
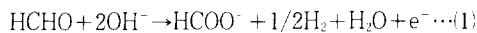
Fig. 1. Apparatus for electrochemical measurement

25mm/min의 속도로 잡아당겨 떨어졌을 때의 인장강도로 밀착력을 측정하였다. 도금액의 안정성은 염화팔라듐 1g/1와 염산 10ml/1을 혼합하여 만든 활성화 처리액을 시험용 구리 도금액 100ml에 0.12ml를 떨어뜨려 액이 자기분해를 일으켜 혼탁되는 시간이 긴 것을 안정성있는 것으로 상대평가 하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 첨가제에 따른 분극곡선의 특성

무전해 구리도금은 포름알데히드가 알칼리 용액에서 (1)식과 같은 산화반응을 일으키고 여기에서 생성된 전자가 (2)식과 같이 구리이온의 환원반응에 의해 도금된다고 알려져 있다.



먼저 첨가제에 대한 영향을 살펴보기 위해 기본욕에 안정제와 촉진제로 쓰이는 각종 첨가제를 10mg/1되도록 첨가하여 온도 25°C, pH12.5에 분극곡선을 측정하여 그 결과를 Fig.2, 3에 나타내었다. 혼성전위는 첨가제마다 달랐으며 혼성전위에서 미세전류 및 미세전위 변동을 주었을 때 첨가제 종류에 관계없이 모두 직선관계가 성립하였고 첨가제의 종류에 따라 그 기울기는 제각기 달랐다. 이 기울기는 분극저항에 해당되며 이 분극저항은

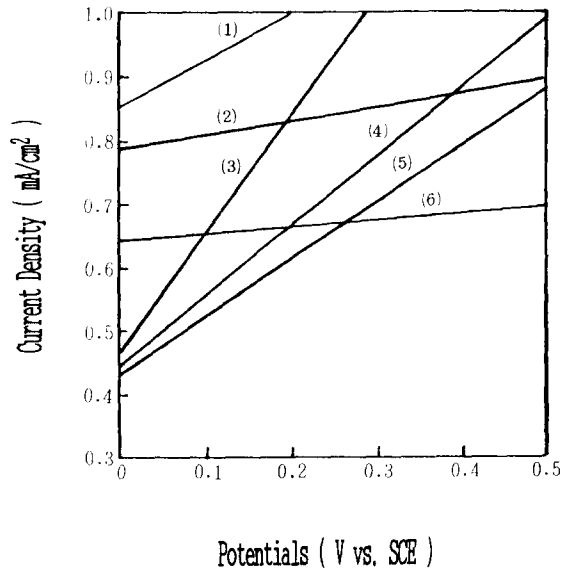


Fig. 2. Effects of polarization curves on various additives at 25°C, pH 12.5

1. PEG 4000, 2. α, α' -Dipyridyl, 3. 1-Allyl-2-thiourea, 4. Thiourea, 5. dicyanodiamide, 6. NaSCN

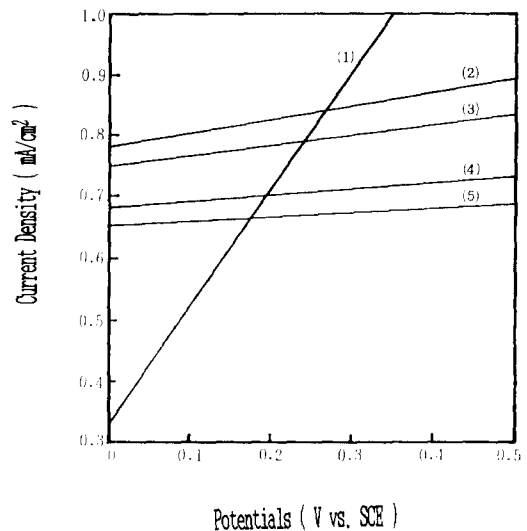


Fig. 3. Effects of polarization curves on various accelerators at 25°C, pH 12.5

1. Benzothiazole, 2. α, α' -Dipyridyl, 3. 2-Mercaptobenzothiazole, 4. Pyridine, 5. Dimethyl-p-phenylenediamine HCl

다른 무전해 도금에서도 도금속도와 밀접한 관계가 성립된다는 보고가 있다. 각종 첨가제

에 대한 분극저항과 실제 무전해 도금시의 에폭시 표면에서의 도금속도의 관계를 Fig. 4에 나타내었다. 도금속도와 분극저항은 반비례적인 직선관계가 성립하였으며 분극저항이 작을수록 도금속도는 증가하였다. 즉 도금속도를 M_{pl} , 분극저항을 R_p 라면 $M_{pl}=K/R_p$ 의 관계가 성립되어 분극저항의 측정만으로도 도금속도를 정성적으로 평가할 수 있었다. 도금속도를 고려할 때 안정제는 비교적 도금속도가 빠르리라 예상되는 α, α' -dipyridyl, NaSCN을, 촉진제는 pyridine, 2-mercaptobenzothiazole, dimethyl-p-phenylenediamine · HCl등을 택하여 실험을 진행하였다.

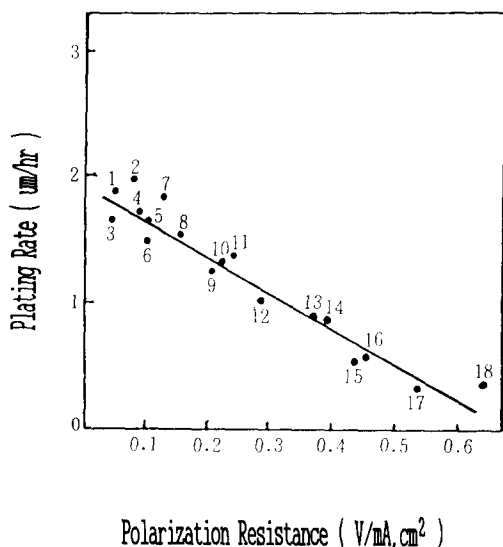


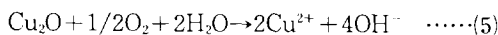
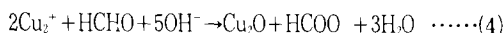
Fig. 4. Effects of plating rate on polarization resistances.

1. Pyridine, 2. Dimethyl-p-phenylenediamine HCl,
3. 2-Mercaptobenzothiazole, 4. Triethanolamine,
5. NaSCN, 6. α, α' -Dipyridyl,
7. Base bath(no additives),
8. 2-Methylbenzimidazole, 9. o-Phenanthroline,
10. 2-Mercaptobenzimidazole, 11. Benzothiazole,
12. 1-Allyl-2-thiourea,
13. PEG 600, 14. PEG 4000,
15. Na-diethyldithiocarbamate 16. Dicyanodiamide,
17. Benzothiazole, 18. 1-Acetyl-2-thiourea

3-2. 안정제 첨가에 따른 영향

무전해 구리도금욕의 자연분해는 (3) 또는 (4)식의 반응에 의해 용액중에 미세한 구리입자가 석출하며 이를 방지하기 위해 Cu(I)과 선택적으로 착화물을 형성하는 것과 욕중에

석출한 입자에 흡착해서 미세입자의 촉매활성을 저하시키는 화합물이 안정제로 유효하다. (4)식에 의해 생긴 Cu_2O 는 (5)식과 같이 욕중의 용존 산소와 반응함으로 액중의 용존 산소가 없으며 Cu(I)의 농도를 증가시켜 욕의 안정성과 석출물의 물성을 저하시키므로 용존 산소의 공급은 공기교반으로 보충하였다.



안정제로는 Cu(I)이온과 선택적으로 착화물을 형성하는 CN 및 SCN계통의 물질과 현재 안정제로 많이 사용하고 있는 α, α' -dipyridyl, 2-mercaptobenzo-thiazole 및 o-phenanthroline을 선택하여 안정제 첨가에 따른 특성을 검토하였다. 20% NaOH용액을 pH를 맞춘 후 안정제로 0.5mg/l의 α, α' -dipyridyl과 0.5mg/l의 NaSCN을 따로따로 첨가한 도금욕에 55°C에서의 pH변화에 따른 도금속도를 측정하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 첨가제를 가하지 않은 기본액은 pH12.2에서 약 3um/hr의 도금 속도를 나타내었다가 pH상승에 따라 급격히 도금속도가 증가 pH12.45근처에서 6um/hr로 된 후 그 이상의 pH범위에서 다시 감소하는 경향을 나

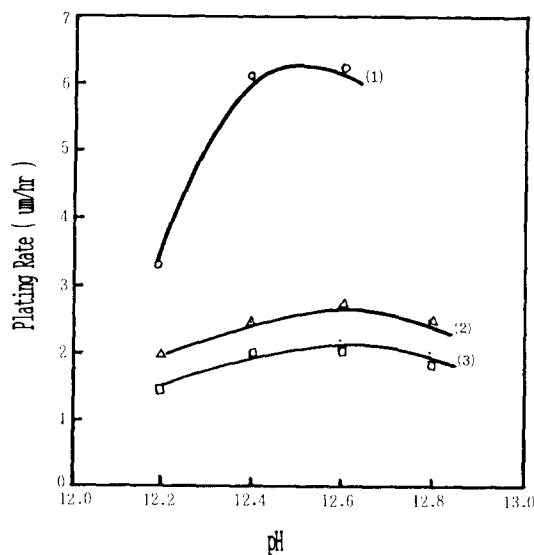


Fig. 5. Effects of plating rate on various pH according with different additives.

1. Base bath, 2. α, α' -Dipyridyl, 3. NaSCN

타내었고 이때 도금액은 매우 빠른 속도로 분해하는 것을 확인할 수 있었다. α, α' -dipyridyl 또는 NaSCN를 첨가한 욕은 도금속도가 매우 늦어 pH12.2에서 각각 2.0um/hr, 1.5um/hr를 나타냈으나 pH 증가에 따라 서서히 증가하다가 pH12.6에서 최고값인 2.7um/hr에 도달한 후 다시 감소하는 경향을 보였으나 대체로 pH12.2로부터 12.8까지의 범위에서 도금 속도는 거의 일정하여 안정제로서의 역할을 충분히 하고 있다고 생각된다. 비교적 안정도와 도금속도가 좋을 것이라 생각되는 α, α' -dipyridyl과 NaSCN의 첨가량 변화에 따른 도금속도를 검토하여 Fig. 6에 표시하였다. α, α' -dipyridyl은 농도가 증가됨에 따라 도금속도가 약간씩 감소하나 거의 일정함을 나타내었고 NaSCN 첨가욕은 5mg/l 근처에서 최고의 도금속도를 보이고 농도가 감소 또는 증가하는 영역에서는 도금속도가 감소하였다. 즉 NaSCN은 도금속도에 미치는 적당한 농도 범위가 있음을 알 수 있었고 α, α' -dipyridyl은 거의 도금속도에 미치는 영향이 작아 비교적 욕관리가 용이할 것이라 추정된다.

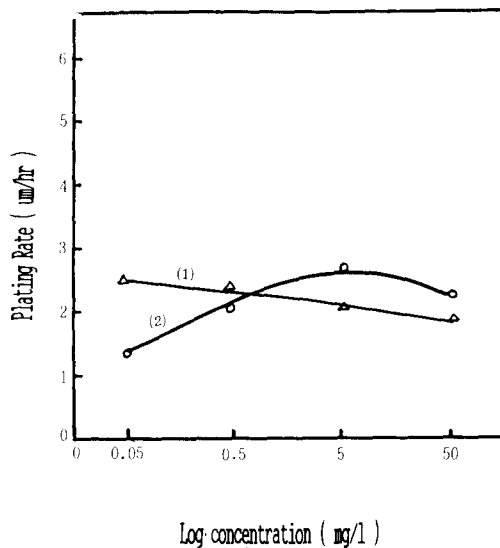


Fig. 6. Effects of plating rate on various concentration of additives.

1. α, α' -Dipyridyl, 2. NaSCN

기본욕에 안정제 0.5mg/l를 단독으로 첨가했을 때의 욕의 안정성을 검토한 결과 욕의 자기 분해시간이 30분 내외로 기본도금액에 단독의 안정제만으로는 안정성이 결여되어 우

선 안정제로 α, α' -dipyridyl을 고정시키고 여기에 다른 안정제를 첨가하여 안정도를 조사한 뒤 이를 Table 2에 표시하였다. α, α' -dipyridyl을 0.5mg/l 첨가한 욕에 NaCN, NaSCN, KSCN등을 0.5mg/l 혼합첨가하여 사용한 결과 24시간 이상 경과되어도 분해되지 않아 안정제를 혼합 사용하면 도금욕의 안정성을 현저히 증가시킬 수 있었다.

Table 2. Effects of Stability and Plating Rate on Mixed Stabilizer in Base Bath containing α, α' -dipyridyl.

Stabilizer	Plating rate (um/hr)	Stability (Decomposition time)
Without stabilizer	2.4	0.5
NaCN	3.04	1.5
NaSCN	2.96	over 24
KSCN	2.82	over 24
KOCN	3.06	30
2-MBT	3.34	57
o-Phenantroline	3.56	40

3-3. 촉진제의 영향

안정제가 첨가되면 액의 안정성은 향상되나 도금속도가 현저히 감소하므로 도금속도를 증가시키기 위한 촉진제의 영향을 검토하여 Fig. 7

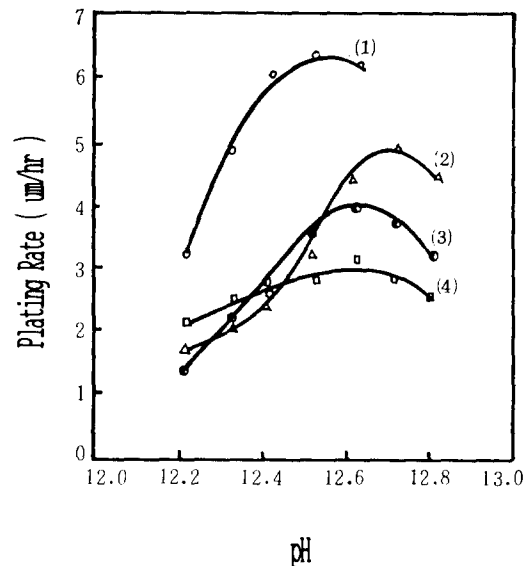


Fig. 7. Effects of plating rate on various pH containing 0.05mg/l of accelerator at 55°C

1. Base bath, 2. Triethanolamine, 3. Pyridine 4. Dimethyl-p-phenylenediamine·HCl

에 표시하였다. 기본액에 triethanolamine, pyridine, dimethyl-p-phenylenediamine HCl을 첨가한 경우 대체로 pH12.2에서 1.5-2um/hr 범위의 낮은 도금속도를 나타냈지만 pH상승에 따라 도금속도가 증가하여 pH12.6에서 최고값을 나타낸 뒤 그 이상의 pH범위에서는 다시 감소하는 경향을 나타내었고 안정제 첨가액보다 촉진제 첨가액쪽의 도금속도가 빠름을 알 수 있었다.

기본액에 각종 촉진제의 농도 변화에 따른 도금속도의 영향을 검토하여 Fig. 8에 나타내었다. Triethanolamine(TEA)은 0.5mg/1에서 도금속도가 최고가 되었다가 농도가 증가되거나 감소되면 도금속도가 서서히 감소하는 경향이 있고, pyridine의 경우 첨가량이 증가함에 따라 도금속도의 감소를 나타냈으며 특히 pyridine을 첨가하였을 때 표면상태가 다른 첨가제를 첨가했을 때보다 양호하였다. Dimethyl-p-phenylenediamine HCl은 0.5mg/1부근에서 도금속도의 최고값을 나타냈으나 그 이상 또는 그 이하의 농도에서는 급격한 감소를 보였다. 또한 2-methylbenzimidazole은 도금속도에 대한 첨가제의 농도범위가 매우 협소하였으며 benzimidazole은 매우 낮은 도금속도를 나타내었다.

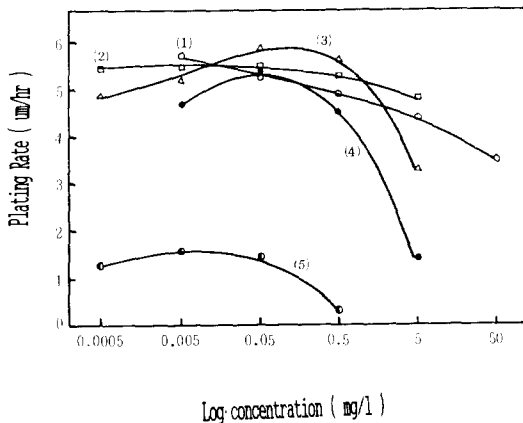


Fig. 8. Effects of plating rate on various acclerator at 55°C, pH 12.6.

1. Pyridine, 2. Triethanolamine,
3. Dimethyl-p-phenylenediamine HCl
4. 2-Methylbenzimidazole, 5. Benzothiazole

안정제가 첨가된 욕에서 촉진제의 영향을 검토하기 위해 기본액에 안정제로 미리 α, α' -dipyridyl 0.5mg/1를 첨가하고 5종의 촉진제 농

도를 변화시켜 도금속도를 측정하였으며 이의 결과를 Fig. 9에 표시하였다. α, α' -Dipyridyl이 첨가되므로서 안정제의 역할을 했기 때문에 단

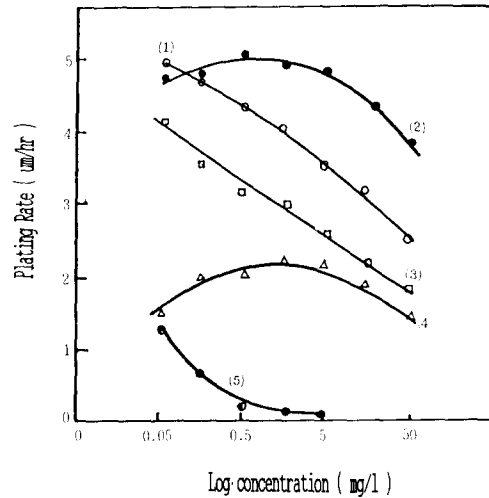


Fig. 9. Effects of plating rate on various acclerator containing 0.05mg/1 of α, α' -Dipyridyl as stabilizer at 55°C, pH 12.6

1. Pyridine, 2. Triethanolamine,
3. Dimethyl-p-phenylenediamine HCl,
4. 2-Methylbenzimidazole, 5. Benzothiazole

독으로 첨가된 촉진제 때보다 도금속도가 늦어진 것이라고 생각되지만 촉진제를 단독으로 첨가한 때와 거의 같은 경향을 나타내었다.

Fig. 10에서와 같이 PEG 600, PEG 4000, Gafac RE-610, Pluronic P85등의 계면활성제의 농도에 따라 도금속도에 미치는 영향을 알아본 결과 계면활성제의 농도가 많아질수록 도금속도가 대부분 감소되는 경향을 볼 수 있었다. PEG 600은 농도증가에 따라 거의 직선적으로 도금속도가 감소되었으며 다른 계면활성제 첨가시보다 전체적으로 도금속도가 약간 컸으나 표면상태가 거칠게 나타나 외관이 어두운 색을 나타내었다. Phosphate ester인 Gafac RE-610은 농도가 증가되면 도금속도가 감소되는 경향이 있으나 0.5mg/1의 농도에서 도금속도가 가장 빠르고 그보다 농도가 낮아지면 역시 도금속도가 감소되는 경향이 나타났다. PEG 4000은 PEG 600과 같이 농도증가에 따라 도금속도가 직선적은 아니지만 대체적으로 감소되는 경향은 같았다. PEG 4000은 도금속도는 전 농도에서 느리게 나타났으나

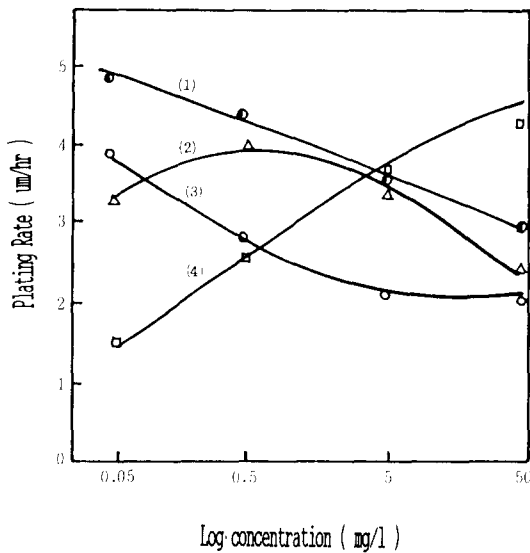


Fig.10. Effects of plating rate on various surfactants containing 0.05gm/l of α, α' -dipyridyl and 0.05mg/l of pyridine at 55°C, pH 12.6.

1. PEG 600, 2. Gafac RE-610, 3. PEG 4000, 4. Pluronic P 85

외관상 광택을 매우 좋게 하였다. Pluronic P85는 다른 계면활성제와는 정반대로 첨가량이 증가되면 도금속도도 증가하였으며 석출표면상태가 불량하였다.

4. 결 론

PCB제조용 무전해 구리도금액에 대한 무기 첨가제의 영향을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 기본도금액에 촉진제로는 pyridine 0.005~0.5mg/l, 용 안정제로는 α, α' -dipyridyl과

NaSCN의 등무게비로 각각 0.05~1.0mg/l 범위로 첨가하는 경우 비교적 도금속도가 빨랐다.

2. 안정제를 혼합 사용하여 도금액의 안정성을 현저히 증가시켰다.

3. 촉진제는 pyridine이 가장 좋았으며 pH12.6 부근에서 최고의 도금속도를 나타내었다.

4. 계면활성제의 양이 많아지면 도금속도는 감소하는 경향을 나타내었고 PEG 4000을 0.05~1.0mg/l 범위로 첨가하면 밀착력과 안정성이 비교적 우수하였다.

References

1. H. Narcus, *Metal Finishing*, 45, 64 (1947)
2. E. B. Saubestre, *AES Proceeding*, 46, 264 (1959)
3. A. E. Cahill, *ibid*, 44, 130 (1957)
4. F. Schneble, R. Zebliksy, J. McCormack, and J. Williamson, *U.S. Patent* 3, 310, 430 (1967)
5. C. Bartlett, R. Rust, and R. Rhodes, *Plating & Surface Finishing*, 65 (5), 36 (1978)
6. F. Schneble, J. McCormack and R. Zebliksy. *Japan Patent*, 42-18201, 48-34975
7. E. B. Saubestre, *Plating*, 59, 563 (1972)
8. J. Nuzzi, *Plating & Surface Finishing*, 70 (1), 51 (1983)
9. Y. Okinaka, *J. Electrochem. Soc.*, 123, 475 (1976)
10. H. Honma and S. Mizushima, *Metal Finishing*, 82 (1), 47 (1984)
11. J. Grunwald, *Plating*, 58 (10), 1004 (1971)