

미세 배선 성형을 위한 전주용 동도금액의 특성

박해덕·장도연*†·강성군**

해송 피앤씨

*한국기계연구원 표면기술연구부

**한양대학교 재료공학부

Characteristics of Copper Plating Solutions for Electroforming of Microcircuit

H. D. Park, D. Y. Chang*† and S. G. Kang**

Hae Song P&C

*Surface Engineering Department, Korea Institute of Machinery and Materials

**Department of Material Science, Hanyang University, Seoul

(2001년 8월 27일 받음, 2001년 9월 17일 최종수정본 받음)

Abstract In order to obtain the basic data on the optimum conditions of electroforming process for fabricating the micro wiring pattern for plate type micro-motor core, characteristics of plating bath and properties of deposits were studied with various copper plating baths which contain sulfate, fluoborate, pyrophosphate and cyanide salt, respectively. Cathodic polarization, throwing power, internal stress, texture and surface morphology of deposits were observed. Throwing power of plating solution is deeply related to the polarization curves and the values are in the range of +20~20%. The order of values are as follows-pyrophosphate, cyanide, sulfate and fluoborate bath. Internal stresses of deposits are tensile in all of the copper plating bath. Thickness of the deposits plated at the center of holes has the highest value in the pyrophosphate bath and K factor, ratio of height and width of deposit, is 1.44. It was confirmed that the pyrophosphate bath was the best one for the electroforming of wire pattern.

Key words : copper, electroplating, micro-electroforming, internal stress, throwing power

1. 서 론

동은 전기 전도성과 연신율이 우수하고 기계적인 성질도 양호하여 이전부터 중요한 소재로 사용되어 왔다. 도금분야에서도 동은 니켈이나 니켈 크롬도금의 소지도금으로서의 중요한 역할을 하였으며 공업적인 용도로는 인쇄용 롤이나 각종 전주제품 등에 사용되어왔다. 또한 동도금은 도전재료로서의 특성을 살린 PCB (인쇄회로기판)용 동박의 제조나 through hole 도금에 가장 많이 사용된다고 할 수 있다. 이와 같이 동도금은 전기회로를 형성시키는데 주로 사용된다. 최근 전자제품의 경박단소 고기능화에 따라 두께가 2~3 mm 인 모터가 생산되고 있는데 여기에 사용되고 있는 core는 동선을 감아서 만드는 기존의 방법으로는 core의 두께가 두꺼워져 제조가 불가능하다. 따라서 박형 모터용 core는 얇은 동박을 photo-etching 방법으로 제작하여 왔다.^{1,2)} 그러나 모터의 효율을 높이기 위하여 단위 체적당 동선의 밀도를 높게 형성시켜야 하며 이를 위해서는 동선의 간격을 줄여야 하는데 에칭방법으로는 선간 간격을 줄이는데 한계가 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 photo-electroforming에 의한 정밀 전기도금법을 이용한 제조공정이 제안되었다. 그러나 동선의 밀도를 높이기 위해

서는 동선의 단면이 원형에 가까운 형상으로 성장을 하여야 하는데 이는 동도금액의 특성과 관련된다.

본 연구에서는 미세회로 형성의 최적조건에 대한 기초 자료를 얻기 위하여 전주도금에 사용되는 대표적인 동도금액인 황산동, 붕불화동, 피로인산동, 시안동 등의 도금액에 대한 전착특성 및 도금층의 물성을 조사하였다. 이를 위하여 음극 분극특성, 균일전착성, 도금층의 내부응력, 결정조직 및 표면형상, through hole 도금두께 등을 측정하고 실제 미세선폭 도금을 실시하여 도금액간의 특성을 비교하였다.

2. 실험 방법

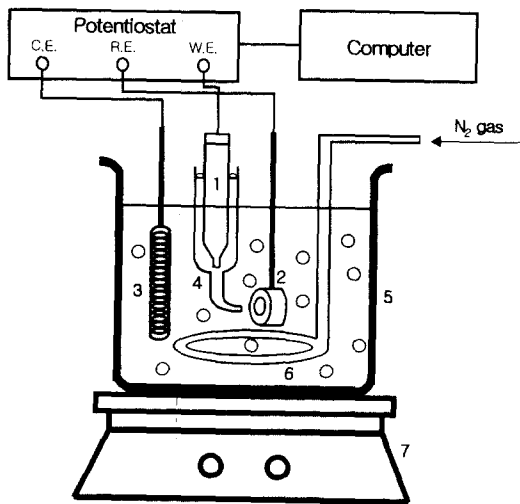
2.1 도금액

본 실험에서 사용된 도금액의 조성 및 도금조건은 Table 1과 같다. 동도금액은 액관리가 간단한 황산동 도금액과 일반적으로 균일전착성이 우수한 피로인산동 도금액, 고속도금이 가능한 붕불화 도금액, 철강 등에 직접 도금이 가능한 시안동 등을 선택하였다. 도금층의 광택성 부여와 도금층의 조직변화, 내부응력의 변화 등을 조사하기 위하여 시판용 광택제와 thiourea, gelatin, PSA (Phenol Sulfonic Acid) 등을 첨가하여 시험하였다. 도금액 종류를 구별하기

† E-mail: doyon@kmail.kimm.re.kr

Table 1. Bath composition and operating condition for various copper plating.

Bath	Chemicals	Concentration (g/l)	Brightener	Temp. (°C)	CD (A/dm ²)	pH	Mark	
Low conc. Sulfate	CuSO ₄ · 5H ₂ O H ₂ SO ₄	90 210	thiourea gelatin PSA	0 g/l	20	0.5-10	-0.2	SL
				3 g/l	30			SLB
					40			
High conc. Sulfate	CuSO ₄ · 5H ₂ O H ₂ SO ₄	200 50	thiourea gelatin PSA	0 g/l	20	0.5-20	0.5	SH
				3 g/l	30			SHB
					40			
Fluoborate	Cu(BF ₄) ₂ HBF ₄	450 30			30	1-40	0.6	FB
Pyrophosphate	Cu ₂ P ₂ O ₇ · 3H ₂ O K ₄ P ₂ O ₇ NH ₄ OH KNO ₃	90 355 2.5 2			50	1-10	8.5	PP
Cyanide	CuCN NaCN	75 93 15			60	1-10	13	CN



1. Saturated Calomel Electrode
2. Working Electrode
3. Counter Electrode
4. Salt Bridge
5. Bath
6. Air Bubbler
7. Heater

Fig. 1. Schematic diagram of polarization experiment for copper plating.

위하여 저농도 황산동 도금액은 SL로, 고농도 황산동용액은 SH로, 여기에 광택제를 첨가하였을 때는 B로 표시하였으며, 피로인산동은 PP, 붕불화동은 FB, 시안동은 CN 등으로 나타내었다.

2.2 분극시험

각각의 동도금액에 대한 전류밀도 변화에 따른 분극특성을 측정하기 위하여 Potentiostat(Hokudo H-101)를 이용한 분극실험을 행하였다. Fig. 1은 분극시험 장치의 개략도를 나타낸다. 분극시험편은 1cm²의 동판을 사용하였다. 1,000 mesh의 emery paper로 연마한 동 시험편을 탈지 및 활성화처리 한 후 도금액에 침적하여 평형전극전위(OCP,

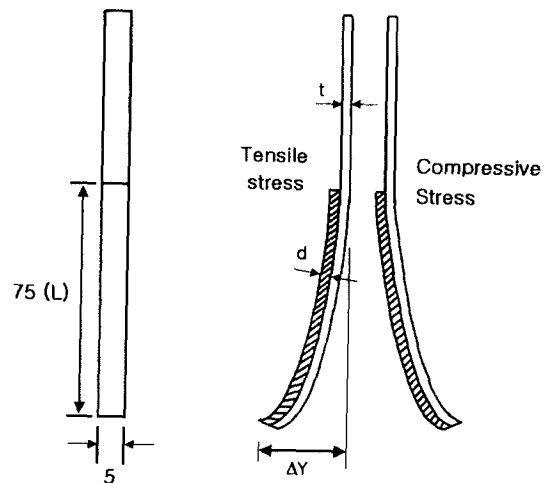


Fig. 2. Specimen for internal stress test and deformed shape by stress.

Open Circuit Potential)를 측정하였다. OCP로부터 1 mV/sec의 속도로 전류밀도가 100A/dm²가 될 때까지 음극분극 시켰다.

2.3 Hull cell 시험

각 도금액의 균일전착성(throwing power) 계산과 도금된 표면의 형상을 관찰하기 위하여 용량 267ml의 Hull cell에서 시험을 하였다. 시험편은 도금면적 100×48mm의 철판에 니켈 스트라이크 도금한 것을 사용하였다. 부과 전류를 1A, 3A로 각각 도금한 후 시험편의 좌측에서 2, 3, 4, 7, 8, 9 cm 되는 부위별 도금두께를 측정하여 Watson이 제안한 방법³⁾으로 균일전착성을 구하였다. 이들 계산방법은 Hull cell시험편에 분포된 전류밀도를 $i(A/dm^2) = I \times (4.08 - 3.96 \log X)$ 의 식에 의하여 구하였다. 거리비가 각각 2:9, 3:8, 4:7 되는 지점의 전류밀도 비(ratio)를 P로 하고 그 지점에서의 전착량의 비, 즉 두께비를 M이라 하여 throwing power를 구하는 식인 $Tp(\%) = \{(P-M)/(P+M-2)\} \times 100$ 의 식에 대입하여 계산하였다.

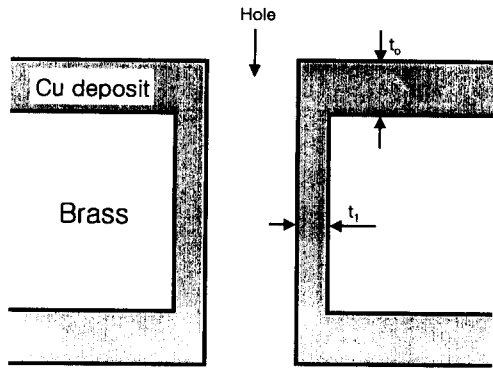


Fig. 3. Test specimen for through hole plating and test method.

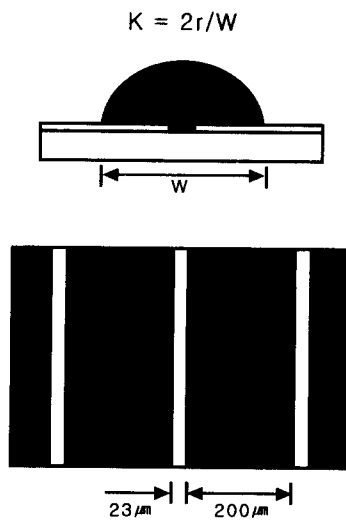


Fig. 4. Photo masking pattern and growth factor for fine pattern plating

2.4 내부응력

도금층의 내부응력을 측정하기 위하여 strip bending 방법을 사용하였다. Fig. 2는 도금층의 응력측정에 사용된 시편의 모양과 도금층의 내부응력에 따른 시편의 변형된 형상을 나타낸다. 크기가 75×5×0.04mm인 스텐레스 박판에 한쪽 면을 비전도성 수지로 masking 한 후 한쪽면 만 도금이 되게 하였다. 각종 도금조건에서 도금된 시편은 도금층의 내부응력에 의하여 strip끝이 변형되게 된다. 이때에 변형된 량(Y)으로부터 아래의 식⁴⁾에 의하여 내부응력을 계산하였다.

$$S = \frac{4Et^2\Delta Y}{3dL^2} \quad (1)$$

- E : Young's modules.
- t : 시편두께
- ΔY : 시편 변형량
- d : 도금층 두께
- L : 도금시편 길이

2.5 결정조직 및 표면형상

분극곡선에서 의미가 있는 영역 즉 활성화분극 영역, 농

도분극이 일어나는 영역, 물의 분해에 의한 수소발생영역 등에 해당하는 전류밀도에서 도금액별로 도금작업을 행하여 그에 따른 도금층의 결정조직과 표면형상을 측정하였다. 결정조직은 XRD (Rigaku D/MAX-3C)에서 측정된 회절 peak값으로 결정의 우선배향지수 (T. C., Texture Coefficient)를 계산하였으며, SEM으로 도금층의 표면형상을 관찰하였다. 다음 식은 우선배향지수를 구하기 위한 계산식이다.

$$T.C(hkl) = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} / \frac{1}{n} \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \quad (2)$$

T.C (hkl) : (hkl) 결정면의 우선배향지수

I(hkl) : 측정시편의 (hkl) 결정면에 대한 X선 회절강도

I₀(hkl) : 표준분말의 (hkl) 결정면에 대한 X선 회절강도

n : 측정된 회절결정면의 수

2.6 Through hole 도금

도금액의 through hole 내부의 도금특성을 알아보기 위하여 Fig. 3에서 보는 바와 같이 시편의 크기가 20×50 mm이고 두께가 각각 0.5, 1.5, 3.0 mm인 황동판에 직경 0.3, 0.6, 0.9 mm의 구멍을 뚫고 이 시편의 표면에 20 μm 되게 동도금을 실시한 후 구멍 내부의 중앙에서의 도금두께를 측정하여 비교하였다.

2.7 미세 선폭 도금

미세한 도선을 제조하기 위하여 인쇄회로기판(PCB) 원판 상에 Fig. 4에서 보는 바와 같이 선폭이 23 mm이고 pitch 간격이 200 mm되게 미세회로용 선을 lithography 방법으로 photo masking 한 후 황산동, 붕불화동, 피로인산동 도금액에서 도금을 실시하였다. 전원의 공급방법은 도금층의 두께가 증가함에 따라 표면적이 증가하기 때문에 정전압 방법으로 하였다. 전원은 도금시 시간이 경과함에 따라 선폭이 증가하여 옆의 선과 붙지 않을 때까지 공급하였다. 도금된 시편의 선폭 성장 형상은 시편을 수지에 mounting 한 후 단면사진을 찍어 관찰하였다. 도금층의 성장방향이 선폭의 양면으로 진행하기 때문에 밀면의 반폭(1/2W)에 대한 높이(h)의 비를 성장지수(K)로 표시하였다. 즉 K 값이 1을 나타낼 때가 도금층의 단면 형상은 반원이 된다.

3. 결과 및 고찰

3.1 분극곡선

본 실험에 사용된 각종 동도금액에서의 동 의 석출거동을 알아보기 위하여 각각의 개회로 전위(OCP)의 측정과 분극곡선을 구하였다. Table 2는 이 실험에서 얻어진 결과를 요약하여 나타낸 것이다.

도금액 내에서 동전극을 사용하여 측정한 OCP는 도금액의 종류에 따라 +93 mV vs. SCE에서 -934 mV vs. SCE(이하 vs. SCE 생략)로 도금액의 종류에 따라 약 1,000mV 이상의 차이를 나타내고 있음을 알 수 있다. 단순

Table 2. Electrochemical parameters obtained from polarization curves.

Solution	Bath mark	Temp. (°C)	Agitation/ Additive	Overpotential(mV) at CD				Diffusion CD(A/dm ²)	OCP (mV vs. SCE)
				1A/dm ²	3A/dm ²	5A/dm ²	10A/dm ²		
Low conc. sulfate	SLS 20	20	no	125	-	-	-	2.7	66/62
	SL 20	20	air	115	220	-	-	4.5	66
	SL 30	30	air	55	155	220	-	8	75
	SL 40	40	air	45	130	175	-	9	79
	SLB 30	30	air/ brightener	150	200	330	650	6	77
High conc. sulfate	SHS 20	20	no	60	170	230	500	10	72/67
	SH 20	20	air	75	195	260	410	15	74
	SH 30	30	air	55	130	175	270	20	93
	SH 40	40	air	35	85	130	215	30	89
	SHB 30	30	air/ brightener	140	250	270	400	18	82
Fluoborate	FB 30	30	air	45	65	90	150	-	244/236
Pyrophosphate	PP 50	50	air	570	800	950	1290	-	-252
Cyanide	CN 60	60	air	450	820	900	1000	-	-934/946

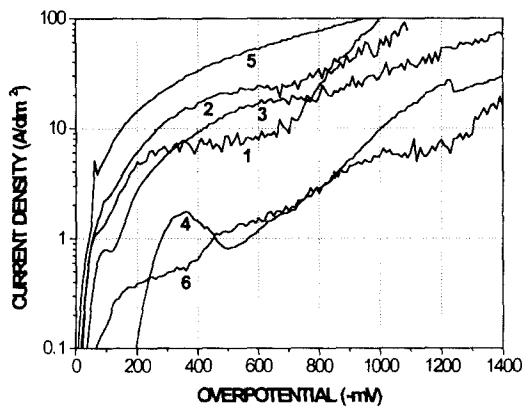


Fig. 5. Cathodic polarization curves obtained from various copper plating baths. (1) SL30 (2) SH30 (3) SHB30 (4) PP50 (5) FB30 (6) CN60

육으로 알려진 황산동은 저농도욕에서는 +60~+79mV의 OCP분포를 가지고 있으며 동이온의 농도가 높은 고농도액에서는 +67~+93mV의 전위를 가졌다. 일반적으로 동 표준전극전위는 수소기준전극전위로 +337mV이며 SCE로 환산하면 +96mV의 값을 가진다. 따라서 동 농도가 0.8M 인 고농도액에서의 OCP는 이론값과 잘 일치함을 알 수 있다. 붕불화동용액에서는 약 +240mV로 황산동용액에서보다도 높은 값을 나타내었다. 그러나 동이온과 착체를 형성하고 있는 피로인산동용액에서는 -252mV를 나타내었으며, 시안동용액에서는 -934mV의 매우 낮은 전위를 나타내었다. 이는 철강재료 상에 동도금 시 발생하는 치환 석출에 의한 밀착불량이 시안동도금을 이용할 경우 치환반응이 일어나지 않아 철강 상에 직접 동도금이 가능함을 보여주었다.

Fig. 5는 각각의 동도금액에서 얻은 분극곡선으로부터 얻어진 결과를 이용해 석출 과전압 변화에 따른 석출전류밀도로 다시 정리한 그림을 보여준다. 이는 앞에서 언급하였듯이 도금액 종류별로 OCP의 분포가 1,000mV 이상으로

크기 때문에 분극곡선을 모으기 위함이다.

여기서 분극곡선은 두 종류로 대별되었다. 즉 황산동 도금액과 붕불화동 도금액에서는 석출 과전압을 가해주었을 때 낮은 과전압에서도 전류가 급격히 증가하여 과전압의 크기가 약 -50mV만 되어도 실용도금을 할 수 있는 1A/dm²의 전류밀도에 달하였다. 그러나 시안동과 피로인산동 도금액에서는 곡선의 모양이 복잡하고 1 A/dm²의 전류밀도를 얻기 위해서도 -280~-570mV의 과전압이 필요한 것으로 나타났다. 이는 황산동과 붕불화동 도금액에서는 동 이온이 용액 중에 있는 음이온들과 착체를 형성하지 않고 있어서 2가의 동 이온이 음극에 부가된 석출 과전압에 의해 직접 동 원자로 쉽게 환원 석출되기 때문이다. 그러나 시안동은 Cu(CN)₃⁻²이온의 형태로 피로인산동은 CuP₂O₇⁻² 또는 Cu(P₂O₇)₂⁻⁶ 이온의 형태로 존재하며 강한 착체를 형성하고 있어⁵⁾ 전해석출 시 이들 음이온과의 분리에 필요한 에너지가 요구되기 때문에 석출 과전압이 크게 나타날 뿐만 아니라 분극곡선의 기울기가 크고, 같은 용액 내에서도 여러 형태의 착체를 형성하기 때문에 분극곡선의 모양도 복잡하게 나타내고 있다.

한계전류밀도 즉 음극 과전압이 증가하여도 전류의 증가 현상이 일어나지 않는 영역이 있는데 이 구역은 동 환원 석출속도에 대하여 용액 속의 동 이온의 공급속도가 뒤따라주지 못하기 때문에 일어나는 현상이며 이러한 범위에서 얻어진 도금층은 nodular 상태의 거친 도금이 되기 때문에 이 영역 이하의 전류밀도에서 도금이 이루어져야 한다. 한계전류밀도는 용액의 교반으로 음극계면의 확산층의 두께를 줄이고 용액내의 대류에 의한 이온 이동을 크게 해준다든지, 용액의 금속이온농도를 온도를 높임으로써 증가시킬 수 있어 상황에 맞게 약간의 조절이 가능하다. 또한 일정 전류밀도 하에서 석출 과전압의 크고 작음과 전류-과전압 곡선의 기울기는 도금층의 물성에 커다란 영향을 미친다. 따라서 전주도금을 연구하는데는 특히 이들 분극곡선을 통

Table 3. Throwing power of low concentration copper sulfate bath from Hull cell test.

thickness										current density ratio			throwing power (%)		
distance(cm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	P _{4.7}	P _{3.8}	P _{2.9}	T _{4.7}	T _{3.8}	T _{2.9}
a	22.5	15.0	12.3	9.1	7.3	5.8	4.6	3.7	2.9	2.3	4.4	9.6	15.2	17.6	33.8
b	22.7	15.7	12.3	9.5	7.3	6.0	4.8	3.6	2.9	Metal ratio			AVERAGE Tp(%)		
average	20.8	15.3	12.3	9.3	7.3	5.9	4.7	3.6	2.9						

Table 4. Throwing power calculated from Hull cell tests.

Solution	Mark	Temp. (°C)	Applied Current (A)	Plating time (min)	Throwing Power (%)	Average Value (%)	
Low conc. sulfate	SL 30	30	1	15	22.2	12.8	12.8
			1	15	3.4		
Low conc. sulfate (Brightener)	SLB 30	30	1	15	-13.1	-13.1	-14.0
			3	5	-15.0		
High conc. sulfate	SH 30	30	1	15	-1.0	-2.3	-2.3
			1	15	-3.5		
High conc. sulfate (Brightener)	SHB 30	30	1	15	-19.5	-19.5	-16.2
			3	5	-12.9		
Fluoborate	FB 30	30	1	15	-24.4	-25.4	-21.8
			1	15	-29.7		
			1	15	-20.2		
			1	15	-27.4	-21.5	
			3	5	-19.0		
			3	5	-23.9		
			5	3	-15.6	-18.5	
5	3	-21.4					
Pyrophosphate	PP 50	50	1	15	75.7	43.1	26.7
			1	15	15.7		
			1	15	49.4		
			1	15	15.7		
			1	15	58.8		
			3	15	10.7	10.2	
			3	5	9.7		
Cyanide	CN 60	60	1	15	22.8	25.5	24.7
			1	15	28.3		
			3	5	23.0	23.9	
			3	5	24.9		

하여 특성을 분석하고 물성과의 상관관계를 규명하는 것이, 도금액 개발이나 물성향상을 위한 연구에 대단히 중요하리라 생각된다.

3.2 균일전착성 (Throwing Power) 시험

균일전착성은 한 시편에서 전위분포가 다른 두 개 이상의 영역이 존재할 때 전위분포의 차이에 의하여 얼마나 균일한 두께분포를 갖는가를 나타내는 척도로 쓰인다. 균일전착성을 측정하는 방법에는 몇 가지가 있으나 Haring cell과 Hull cell이 많이 사용되고 있다. Hull cell은 동시에 광택 범위도 측정할 수 있고 한번 실험으로 넓은 전류밀도 범위의 비교를 할 수 있으며 비교적 값이 정확한 장점을 갖고 있어 유리하다. 시험편에 걸리는 일차 전류밀도 분포는 다

음과 같은 관계식을 갖고며, 이들 식은 연구자들에 따라 약간의 차이가 있다.

Terakato식은⁶⁾

$$i(A/dm^2) = I \times (4.38 - 4.06 \times \log X) \quad (0.9cm < X < 4.0cm)$$

$$i(A/dm^2) = I \times (4.88 - 4.86 \times \log X) \quad (4.0cm < X < 9.0cm)$$

이고 이들 식을 평균적으로 표시한 것이 다음과 같이 나타난다.

$$i(A/dm^2) = I \times (4.44 - 4.25 \times \log X) \quad (0.5cm < X < 8.0cm)$$

$$i(A/dm^2) = I \times (4.33 - 4.50 \times \log X)$$

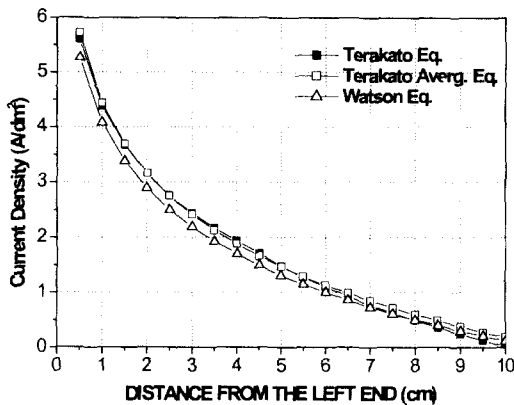


Fig. 6. Primary current density distribution of Hull cell cathode calculated by some researchers.

$$(0.4\text{cm} < X < 0.9\text{cm})$$

Watson 은⁷⁾ 다음 식과 같이 나타내었다.

$$i(\text{A}/\text{dm}^2) = I \times (4.08 - 3.96 \times \log X)$$

이상의 식들은 시편의 위치에 따른 전류밀도를 표와 graph로 그리면 Fig. 6으로 나타낼 수 있으며 본 실험에서의 throwing power는 Watson식을 이용하여 계산하였다.

Table 3은 황산동 도금액에서 Hull cell 시험법에 의한 균일전착성을 구한 예를 나타내는데 균일전착성을 구하기 위하여 위치의 선택을 시편의 좌측으로부터 2cm와 9cm, 3cm와 8cm, 4cm와 7cm의 위치를 각각 선택하여 전류밀도 비인 $P_{4.7}$, $P_{3.8}$, $P_{2.9}$ 값을 Watson의 전류밀도 구하는 식에서 거리의 값을 대입하여 구하면 2.52, 4.98, 13.17이 된다. 또 M값을 구하기 위하여 각 위치에 따른 도금액의 두께를 측정하여 무게의 값을 대신한 값으로 $M_{4.7}$, $M_{3.8}$, $M_{2.9}$ 값을 계산하면 1.98, 3.37, 5.27의 값을 얻는다. 이상에서 얻은 P, M 값을 균일전착성 계산식인 $T_p = \frac{(P-M)}{(P+M-2)} \times 100$ 에 대입하면 균일전착성 결과값을 얻게 된다. 이상과 같은 방법에 의하여 각종 도금액에서 얻은 동도금액의 균일전착성 값을 Table 4에 나타내었다.

황산동 도금액에서 저농도에서는 12.8%로 고농도에서의 -2.3%보다 높은 값을 가졌으며 광택제를 첨가하였을 때는 각각 -14%와 -16.2%로 많이 감소하는 경향을 나타내었다. 붕불화동 도금액에서는 -21.8%의 가장 낮은 값을 보였다. 그러나 피로인산동에서는 26.7%, 시안동에서는 24.7%의 값을 가져 양호한 균일전착성을 보였다. 이러한 경향은 분극 과전압과도 관계가 있으며 도금액에서 구리의 이온이 단순한 동이온 상태로 존재하는 황산동과 붕불화동에서는 균일전착성이 대체로 나쁘고, 동이온의 착화합물의 형태로 존재하는 피로인산동과 시안동에서는 양호한 경향을 나타내었다. 이는 Fig. 5의 도금액의 분극곡선에서도 예측되었듯이 황산동과 붕불산동은 분극곡선의 기울기가 작고 피로인산동이나 시안동 용액에서는 분극곡선의 기울기가 크게 나타나는데 이는 도금에 필요한 전류인 1~10 A/dm²의 전류밀도를 시편에 부과했을 때 분극곡선의 기울기가 작은 붕불화동 용액이나 황산동 용액에서는 시편에 걸리는 석출과전압이 작으며, 따라서 시편 부위별로 넓은 전

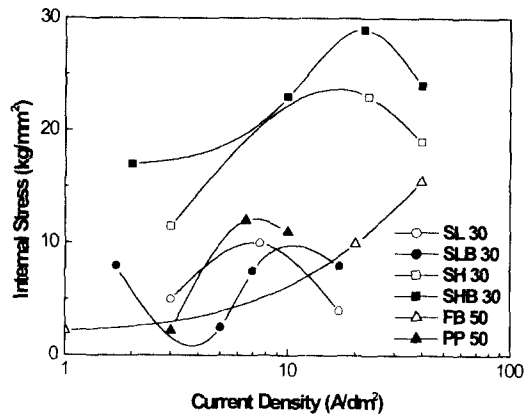


Fig. 7. Variation of internal stress with current density in various copper plating bath.

류밀도 분포를 갖게 되어 두께 편차가 커져 균일전착성이 나쁘게 된다. 그러나 시안동도금액이나 피로인산동의 분극 곡선에서는 곡선의 기울기가 급함에서 볼 수 있듯이 적은 전류밀도를 얻기 위해서도 큰 과전압이 걸려 시편 부분 부분에 걸리는 과전압의 크기가 전체적으로 커져서 전류밀도의 분포가 비교적 균일하게 되어 균일전착성이 향상되는 것으로 판단되어 진다. Table 4에서 얻어진 균일전착성 결과를 Fig. 5의 분극곡선 결과나 Table 2의 일정 전류밀도를 부과하는데 필요한 과전압 값과 비교하면 필요한 과전압의 크기가 클수록 균일전착성이 양호함을 알 수 있다.

3.3 내부응력

도금액의 내부응력은 두꺼운 도금을 할 때 도금액의 박리 현상과 관계 있는 밀착성의 문제나 도금중이나 도금 후 변형하는 문제점이 있어 전주도금에 있어서는 특별히 고려되어야 할 사항이다. 도금액의 내부응력 발생원인에 대한 이론은 수소 공석설, 전위설, 과잉 에너지설, 결정 결합설 등 여러 가지 이론⁸⁾이 많지만 아직까지도 한가지로 정립된 이론은 없다. Fig. 7은 황산동의 농도와 광택제 첨가에 따른 황산동 용액과 붕불화동 용액 및 피로인산동 용액에서 도금하였을 때 전류밀도 증가에 따른 도금액의 내부응력 변화를 나타낸다. 모든 도금액에서 전착 응력은 인장응력을 보였다. 대체로 전류밀도의 증가에 따라 응력이 증가함을 나타내었으며 3~30 kg/mm² 범위의 값을 가졌다. 황산동 용액에서는 동 농도가 높을수록 강한 인장응력을 나타냈으며 최고 20 kg/mm²의 응력값을 나타냈다. 고농도 황산동 용액에서는 광택제의 첨가로 인한 응력의 증가효과도 크게 나타났으며 15 kg/mm²에서 30 kg/mm²까지 증가하는 현상을 보였다. 그러나 저농도 황산동 용액에서는 내부응력의 값이 2~10 kg/mm²의 범위로 고농도 황산동용액에 비하여 매우 낮은 값을 나타내었고 광택제의 첨가에 의한 영향도 작게 나타났다. 이는 광택제가 전류밀도가 집중되는 음극표면의 미세한 돌출부에 흡착되어 전류의 집중현상을 방해함에 따라 동 석출을 저지하여 표면광택을 내는데 이때 상대적으로 수소의 환원량이 증가하면서 도금액 내에 수소가 함께 혼입되었다가 방출되면서 부피의 수축현상으로 인한 인장응력이 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 또한

Table 5. Texture coefficient of copper deposits obtained from various plating baths.

Solution	Current Density (A/dm ²)	T.C. (111)	T.C. (200)	T.C. (220)
SL 30	3	0.029	0.026	2.945
	7.5	0.052	0.050	2.897
	15	1.014	0.618	1.363
SLB 30	3	0.873	0.380	1.747
	5	0.813	1.007	1.179
	7	0.882	1.016	1.170
	15	1.372	0.805	0.823
SH 30	3	0.035	0.026	2.939
	23	2.439	0.318	0.244
	40	1.238	0.834	0.928
SHB 30	2	0.757	0.546	1.465
	10	2.141	0.326	0.535
	20	2.688	0.175	0.134
	40	2.150	0.421	0.430
CN 60	0.8	1.034	0.517	1.448
	1.8	0.880	0.402	1.717
	10	0.302	0.226	2.473
FB 30	1	0.024	0.026	2.952
	20	0.024	0.026	2.952
	40	0.029	0.026	2.945
PP 50	3	2.304	0.351	0.346
	6.5	3.003	0.0003	0.0003
	10	3.003	0.0001	0.0003

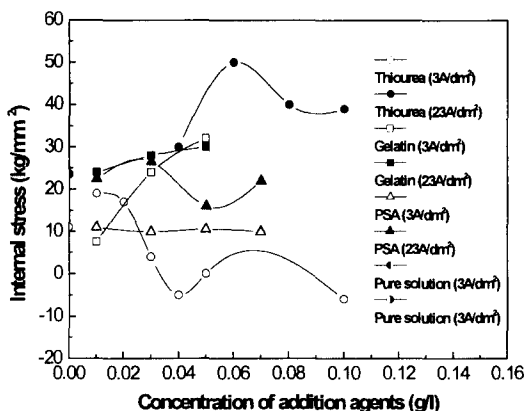


Fig. 8. Effect of additives on the internal stress of copper plated in sulfate bath.

도금층의 응력은 전류밀도가 증가함에 따라 계속 증가하다가 한계전류밀도 범위 이상에서는 응력이 감소되는 현상을 보였는데 이는 전류밀도가 증가함에 따라 과전압이 증가하여 결정립이 미세화 되고 이물질의 혼입도 증가하기 때문이며, 한계전류밀도 이상이 되면 도금층은 거칠어지고 powdering 현상이 일어나면서 도금층이 치밀하지 못하여 도금층의 강도가 떨어지기 때문에 응력이 감소되는 것으로 생각된다.

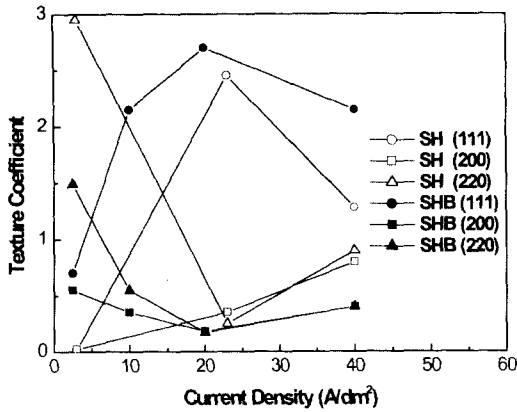
이러한 도금층의 응력은 첨가제의 사용에 의하여 제어될 수 있다. Fig. 8은 thiourea, gelatine, PSA (phenol sulfonic acid) 등을 첨가한 용액에서 농도에 따른 도금층의 응

력변화를 나타낸 것이다. 3 A/dm²의 저전류밀도 영역에서는 첨가제의 농도에 따라서 응력이 약간씩 감소하는 경향을 나타냈으나 23 A/dm²에서는 응력이 증가하는 현상을 보였다. 3 A/dm²의 전류밀도에서 thiourea를 첨가했을 때 첨가량이 증가함에 따라 응력은 점점 감소하다가 0.03g/l 첨가하였을 때 응력이 0 kg/mm²가 되었고 그 이상에서 압축응력으로 전환이 되었다. 그러나 23 A/dm²의 고전류밀도에서는 첨가량이 증가함에 따라 응력이 증가하는 현상을 보였으며 최고 약 50kg/mm²를 나타내었다. Thiourea는 니켈도금에서 응력 감소제의 역할을 하는데 이는 thiourea가 도금시 도금층에 혼입되어 인장응력을 갖는 도금층을 압축응력 방향으로 전환해 주기 때문이다.⁹⁾ Gelatin의 첨가 영향은 대단히 미약하였으며 thiourea에서와는 달리 고전류밀도에서보다는 저전류밀도 부위에서 응력의 증가가 컸다. 도금층의 결정립 미세화에도 영향을 주어 도금층 표면이 광택을 띠었다. PSA의 경우에는 저전류밀도 및 고전류밀도 영역에서 모두 영향이 거의 없는 것으로 나타났다.

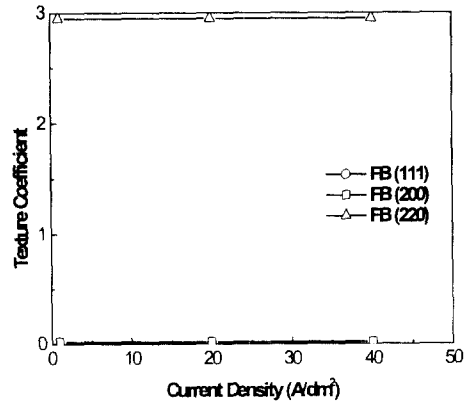
3.4 결정조직

도금층의 종류 및 전류밀도의 증가에 따라 도금층의 성장 특성을 조사하기 위하여 분극곡선에 나타난 변화영역별로 구분하여 도금층을 만들어 XRD 및 SEM을 이용하여 조사하였다.

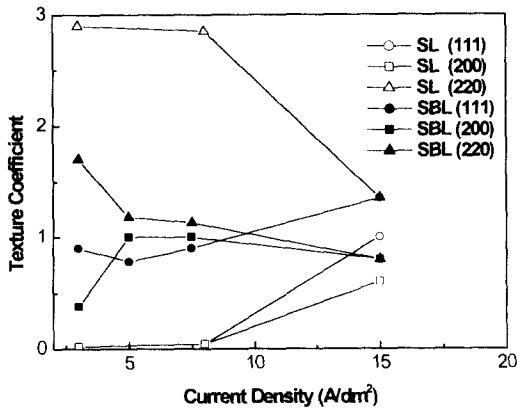
Table 5는 도금층 종류별 전류밀도변화에 따른 동도금층의 우선배향(preferred orientation)의 변화를 나타낸다. 여기서도 앞에 언급된 분극곡선의 경향에서와 같이 황산동



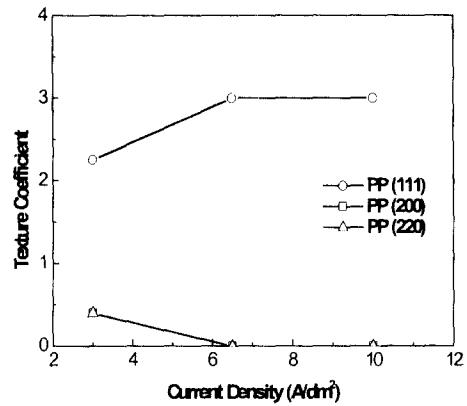
(a) high Cu conc. bath



(a) pyrophosphate bath



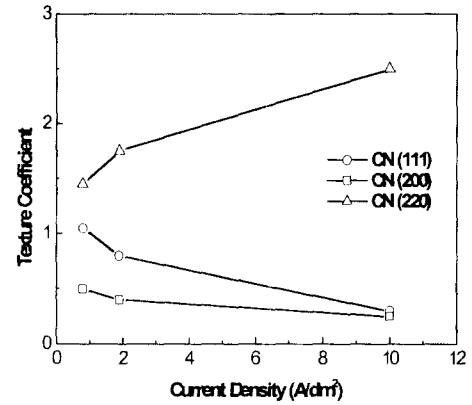
(b) low Cu conc. bath



(b) fluoborate bath

Fig. 9. Variation of texture coefficient with current density in copper sulfate bath.

용액은 다른 용액과 비교하여 뚜렷이 다른 경향을 보였다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 황산동에서는 저전류밀도 영역에서는 (220)이 우선배향을 갖다가 석출과전압이 높아지면 강한 (111) 배향으로 바뀐다. 이러한 경향은 황산동의 농도와 광택제의 첨가유무에 관계없이 비슷한 양상을 나타낸다. 이와는 달리 Fig. 10에서 보는 바와 피로인산동에서는 전류밀도 범위에서 (111)의 강한 우선배향을 나타내며 3 A/dm²에서 2.3의 값을 갖다가 전류밀도가 증가하면서 (111)면의 우선배향성은 더욱 높아지고 6.5 A/dm² 이상에서는 최대 3.0으로 증가하였다. 붕불화동 용액에서는 (220)면이 전류밀도에 관계없이 1-40 A/dm²의 전류 범위에서 2.95의 강한 우선배향성을 나타내었다. 시안동목에서는 0.8 A/dm²의 저전류밀도 범위에서는 (220), (111), (200)의 혼합조직을 가지고 있다가 전류밀도가 높아짐에 따라 (220)의 우선배향성이 높아지고 상대적으로 (111)과 (200)은 낮아짐을 나타내었다. 이와 같이 각종 동도금액에서의 전류밀도 변화에 따른 결정의 우선배향지수는 황산동의 경우 다양하게 나타나는 반면, 다른 도금액에서는 전류밀도의 변화에 관계없이 특정 방향으로의 우선배향성을 나타내었으며 착화합물의 종류에도 상관성이 없는 양상을 보였다.



(c) cyanide bath

Fig. 10. Variation of texture coefficient with current density in various copper plating bath.

3.5 표면형상

Fig. 11은 저농도 황산동용액(SL)에서 3, 7, 15A/dm² 전류밀도로 각각 도금하였을 때 전류밀도변화에 따른 도금층의 표면형상을 나타내며 왼쪽은 광택제를 첨가하지 않은 도금액에서 오른쪽은 광택제를 첨가한 도금액에서 얻은 도금층의 표면형상이다. 광택제를 첨가하지 않은 저농도 황산동 용액에서는 대체로 표면입자가 커서 거칠고 전류밀도가 증가하면서 입자가 약간 작아지는 경향을 나타내었으며 한

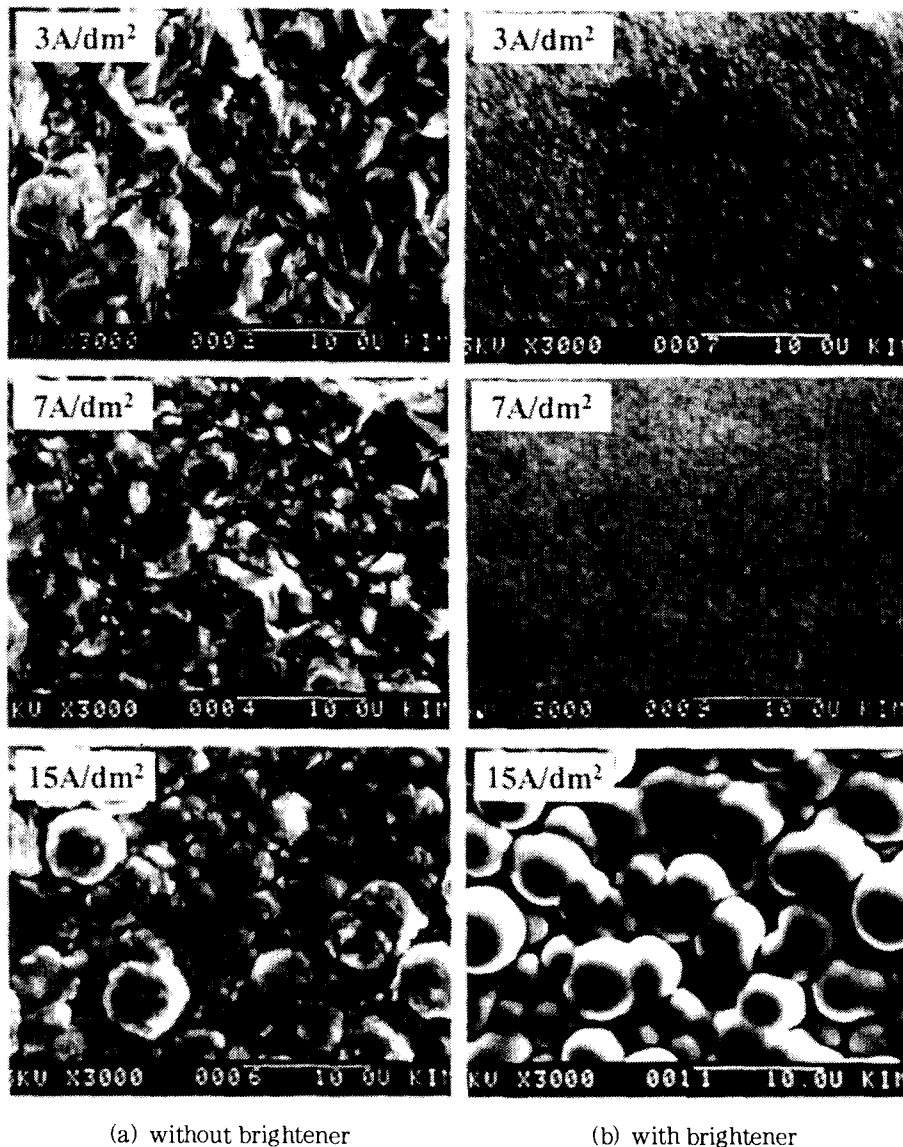


Fig. 11. Surface morphology of copper deposits plated in low concentration copper sulfate bath with various current densities.

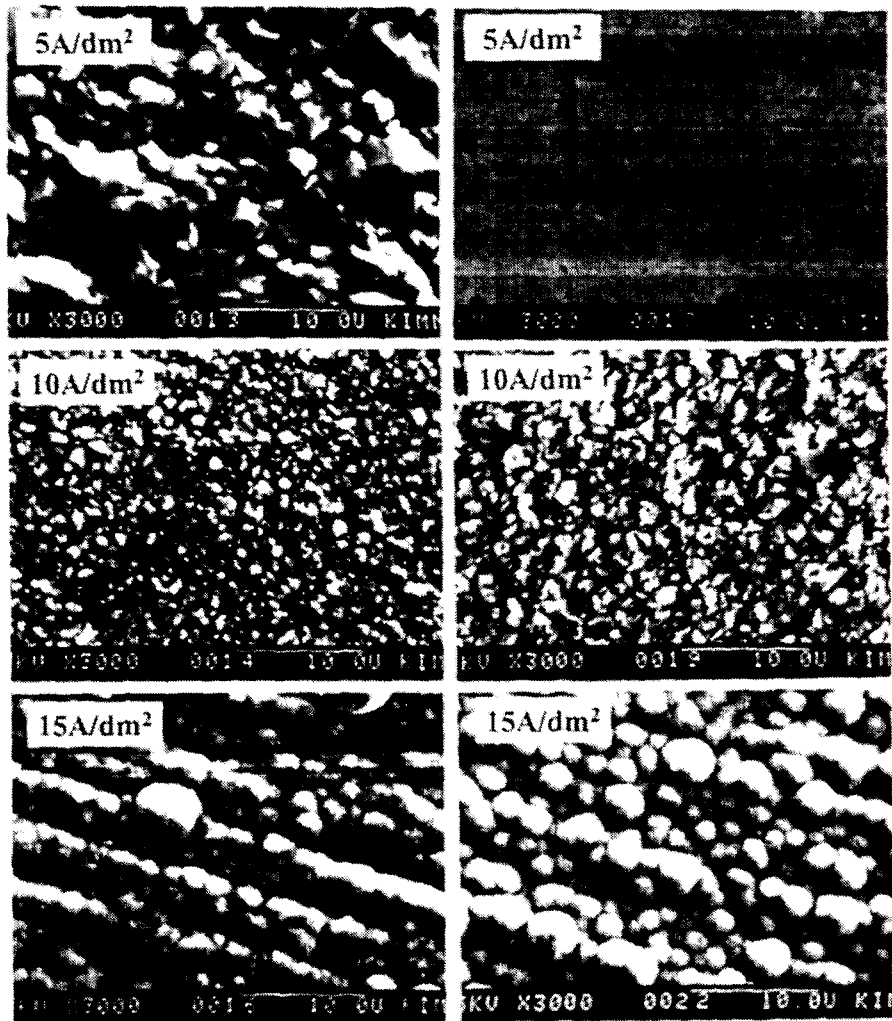
계전류밀도 이상인 15 A/dm^2 에서는 입자가 둥근 형태인 powdering 현상을 나타내었다. 또한 광택제를 첨가한 욕에서는 광택제의 효과가 커서 7 A/dm^2 까지는 평활한 면을 보이다가 15 A/dm^2 에서는 마찬가지로 powdering 현상을 나타내었다. 광택제를 첨가한 욕액에서 생성되는 powder는 무광에서와는 달리 표면이 매끄럽고 구형의 모양을 나타내고 있다.

Fig. 12는 고농도 황산동 욕액(SH)에서 $5, 10, 15 \text{ A/dm}^2$ 의 전류밀도로 도금한 시편의 표면형상이다. 전류밀도의 증가에 따라 결정립의 미세화현상이 현저하게 나타나며 한계전류밀도 이상의 영역에서는 입자가 굵어져 nodule 형상을 보였다. 광택제를 첨가한 고농도 황산동 욕액에서는 5 A/dm^2 의 낮은 전류밀도 범위에서 얻은 도금층은 평활한 표면을 나타내었으나 10 A/dm^2 이상이 되면 광택제의 첨가효과가 떨어져 평활한 표면이 사라지고 입자 상태의 도금

층 표면을 나타내었다. 전류밀도가 15 A/dm^2 로 증가하면 도금층의 석출 입자가 크고 둥근 형태의 조직을 보여 powdering의 초기단계와 같은 형상을 보여주고 있다.

Fig. 13은 붕불화동 욕액에서 $1, 20, 40 \text{ A/dm}^2$ 의 전류밀도로 얻은 도금층의 표면형상을 나타낸 사진이다. 붕불화동 욕액에서도 황산동 욕액에서와 마찬가지로 전류밀도가 증가함에 따라 결정립이 미세화 되는 양상을 보여주었다. 그러나 황산동 욕액에서와는 달리 40 A/dm^2 의 고전류밀도에서도 powdering 현상은 나타나지 않고 오히려 미세한 결정립을 가진 양호한 도금층을 얻을 수 있어 고속도금용 도금액으로 사용할 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 14는 피로인산동 욕액에서 $3, 6.5, 10 \text{ A/dm}^2$ 의 전류밀도로 얻은 동도금층의 표면형상을 나타낸다. 3 A/dm^2 에서는 미세한 구상의 입자분포를 한 도금층이 얻어졌으며 3.5 A/dm^2 로 전류밀도가 증가하면 입자는 더욱 미세한 입



(a) without brightener

(b) with brightener

Fig. 12. Surface morphology of copper deposits plated in high concentration copper sulfate bath with various current densities.

자의 덩어리로 석출되었다. 그러나 10 A/dm²의 고전류밀도에서는 미세한 입자의 형상은 사라지고 반광택의 치밀한 표면조직을 나타내었다. 이는 피로인산동 용액은 고전류밀도에서도 양호한 도금층을 얻을 수 있어 전주도금에 적용이 가능함을 보여준다.

Fig. 15는 시안동 용액에서 0.8, 1.8, 10 A/dm²의 전류밀도로 얻은 도금층의 표면 사진이다. Fig. 5 4번 곡선인 시안동 용액에서의 분극곡선에서 보는바와 같이 활성화분극 영역인 0.8 A/dm²에서와 nose 형상이 나타나는 1.8 A/dm²의 전류밀도와 10 A/dm²의 고전류밀도 범위를 택하여 표면형상을 관찰하였다. 0.8 A/dm²의 저 전류밀도에서는 침상의 미세화 된 조직을 보이다가 1.8 A/cm²에서는 입도가 커지며 불규칙한 형상을 보여준다. 그러나 10 A/dm²가 되면 비교적 균일한 크기를 가진 grain모양의 입자로 석출됨을 볼 수 있다.

3.6 Through Hole 도금

이상의 기초실험 결과와 활용기술에의 적용시 일관성을 확인하기 위하여 인쇄회로기판에 적용하는 through hole 도금을 행하였다. Through hole은 양면기판 제조 시 PCB의 전후면상의 회로를 연결하기 위하여 만든 hole로 여기에 무전해도금으로 전도성을 부여하고 전기도금을 하여 전기 회로를 연결시키는 공정을 말한다. Through hole 도금은 작은 구멍 형태로 들어간 부분이기 때문에 전기도금시 hole 내부에는 전위분포가 낮아 전류밀도가 낮고 따라서 도금이 외부에 비하여 적게 되기 때문에 앞에서 기술한 바와 같이 균일전착성이 매우 중요한 문제가 된다.

Fig. 16은 황산동용액에서 전류밀도 1, 5, 10 A/dm²로 두께 1.5 mm인 황동판에 있는 직경 0.3, 0.6, 0.9 mm의 hole 내부에 중앙에 도금하였을 때 입혀진 도금층의 두께를 그림으로 나타낸 것이다. 앞의 throwing power 결과에서 예측되었듯이 고향산동용액에서 보다도 저황산동용액에서 hole

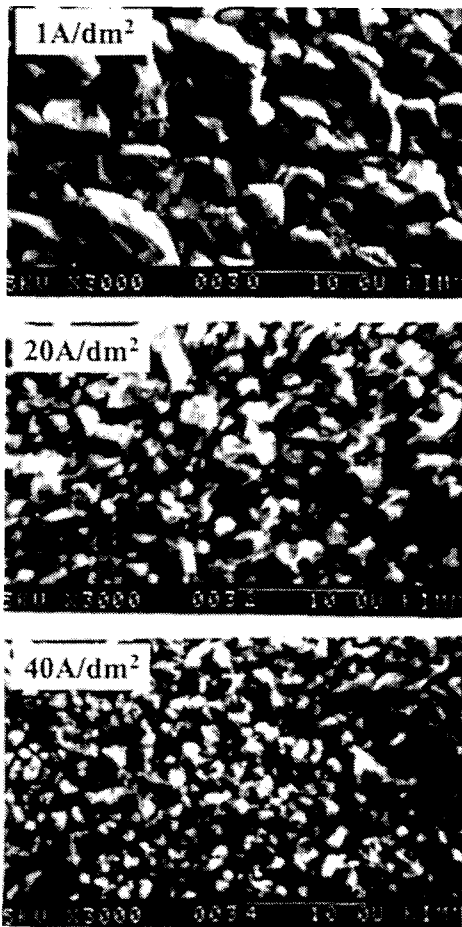


Fig. 13. Surface morphology of copper deposits plated in fluoborate bath with various current densities.

내부에 두꺼운 도금층을 얻었으며 전류밀도가 낮을수록 중앙의 도금층 두께가 두껍게 나타났다.

Fig. 17은 각종 도금액에서 직경 0.6 mm의 hole 내부에 도금했을 때 hole 중앙에 입혀진 도금두께의 변화를 나타낸다. 피로인산동용액에서 가장 효과가 좋고 붕불화용액에서 가장 나빴다. 이러한 도금두께의 경향은 Hull cell 시험에서 얻은 throwing power의 값과 거의 동일한 경향을 나타내었으며, 따라서 Hull cell 시험을 정확히 수행할 경우 도금에 관련된 많은 data를 얻어낼 수 있음이 확인되었다.

3.7 미세선폭의 도금특성

Fig. 18은 PCB상에 '미세회로' 제조를 위하여 각종 도금액에서 정전압법으로 도금한 선의 단면을 보여주는 사진이다. PCB 원판에 photo masking 방법을 이용하여 pitch 간격이 200 μm 이고 폭이 23 μm 도금용 pattern을 만들고 폭이 23 μm 인 선상에 전주도금으로 동근 선을 형성시켰다. [(높이 \times 2)/선폭]을 K값으로 정의하였는데 즉, 도금된 선의 단면 형상이 완전한 반원(半圓)일 때 K값은 1.0이 된다. 실험 결과 고농도 황산용액에서의 K값은 0.60이었고, 고농도 광택 황산용액에서는 0.50, 붕불화용액에서는 0.84, 피로인산용액에서는 1.55로 각각 나타났다. 따라서 황산용액과 붕불화용액은 선폭을 성형하기 위한 도금액으로는 부적당하며 광택제를 첨가하였을 때는 효과

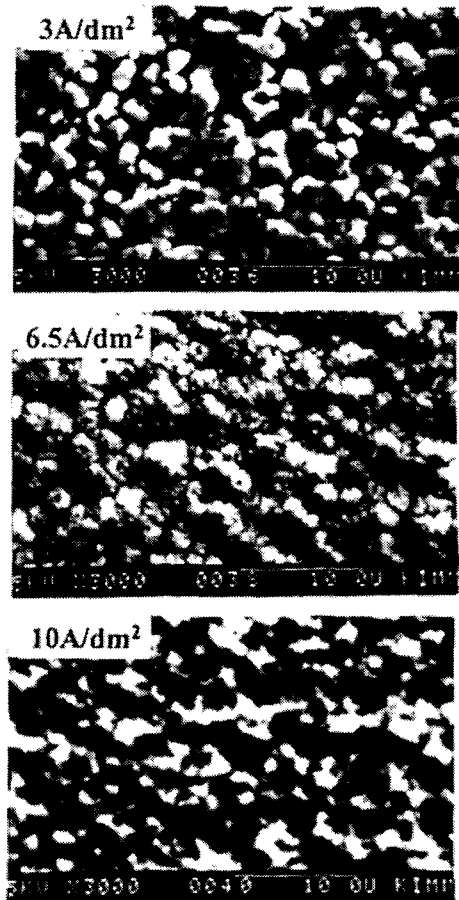


Fig. 14. Surface morphology of copper deposits plated in pyrophosphate bath with various current densities.

가 더욱 나쁘게 나타났다. 피로인산용액은 도금층이 최초의 선폭을 중심으로 동심원을 형성하면서 위로 성장되는 특성을 나타내었다. 따라서 선폭이 반원형상 이상으로 성장하여도 옆의 선과 붙지 않으면서 높이 성장하여 미세선폭 도금을 위한 가장 적합한 용액으로 판명되었다. 또한 이들 값은 대체로 균일전착성이 좋을수록 선폭이 서로 붙지 않으면서 원하는 두꺼운 선을 얻을 수 있었다.

4. 결 론

황산용, 피로인산용, 붕불화용, 시안용 도금액을 이용한 electroforming 기초연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 도금액의 균일전착성은 분극곡선의 기울기와 관련이 있었다. 기울기가 클수록 균일전착성은 양호하였다. 균일전착성의 양호한 정도는 피로인산용액, 시안용액, 저황산용액, 고황산용액, 광택황산용액, 붕불화용액 순으로 나타났으며, 그 값은 +20%에서 -20% 정도의 범위를 나타내었다.

2) 동도금층의 응력은 모든 종류의 동도금액에서 인장응력을 나타내었다. 황산용액에서 첨가제의 첨가로 응력 조절이 가능하였으며 thiourea를 0.04g/l 첨가했을 때 압축응력으로 변화하였다.

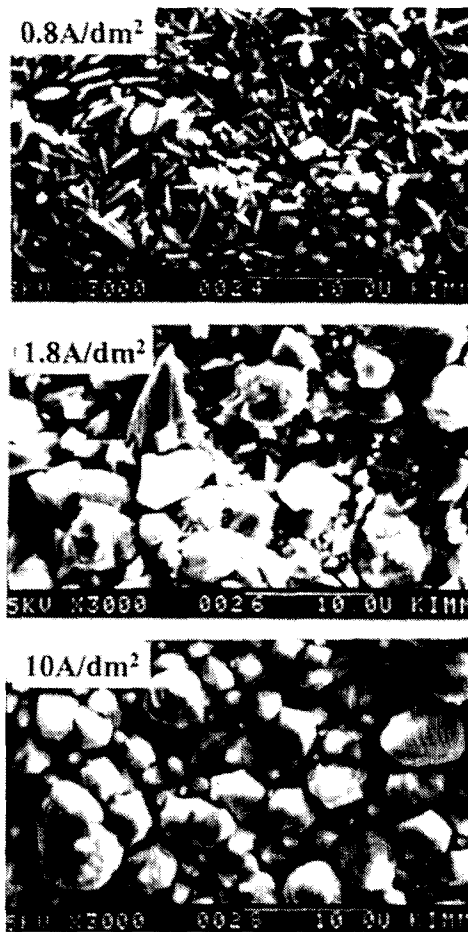


Fig. 15. Surface morphology of copper deposits plated in cyanide bath with various current densities.

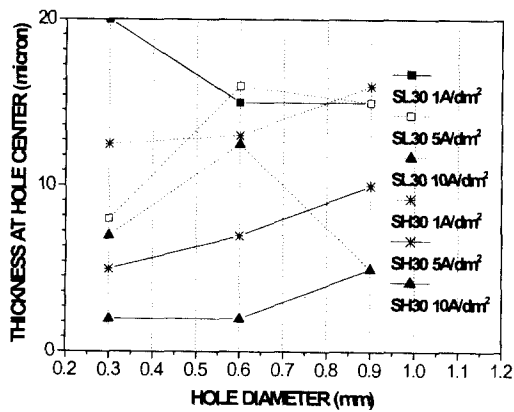


Fig. 16. Variation of plating thickness at center of holes with current density in copper sulfate bath.

3) Through hole 도금시 hole 중앙의 도금두께는 균일 전착성이 좋을수록 두껍게 나타났으며, 피로인산동 도금액에서 가장 양호하였다.

4) 미세선폭의 도금에서도 피로인산동 도금액의 K [2×도금높이/선폭] 값이 반원형상에서 보다도 큰 1.44로 나타나 가장 적합한 도금액으로 나타났다.

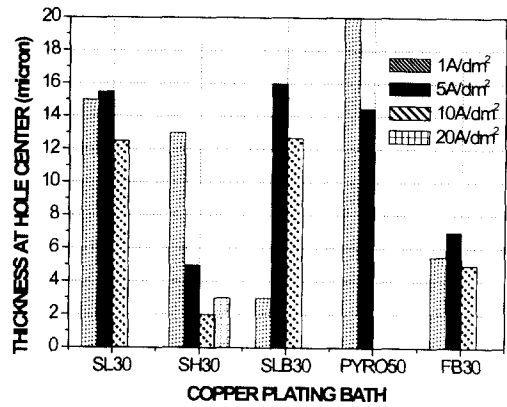
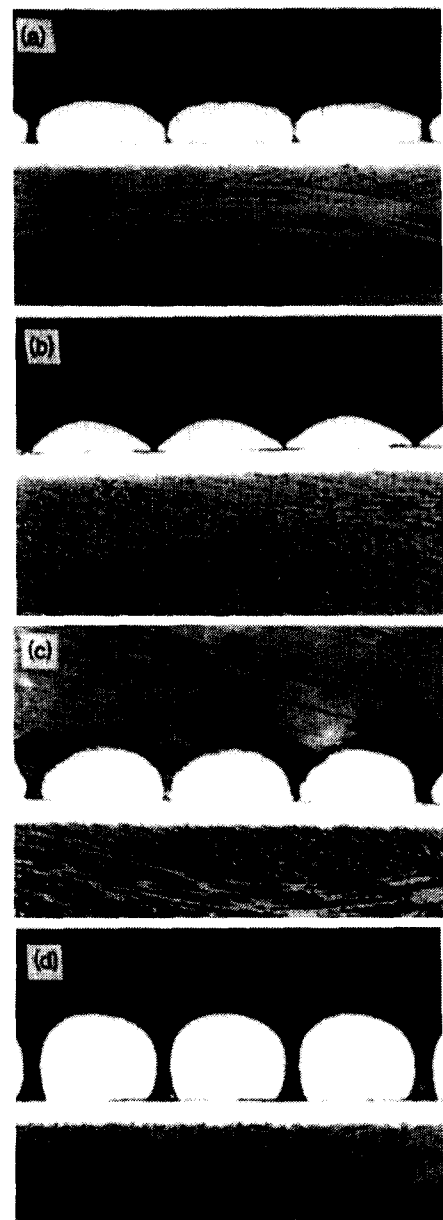


Fig. 17. Comparison of plating thickness at center of 0.6mm hole plated in various copper plating bath.



(×100)

Fig. 18. Cross section of fine pattern line plated from various copper plating bath and its growth factor (K) (a) SH30 (0.6) (b) SHB30 (0.5) (c) FB30 (0.84) (d) PP50 (1.44)

참 고 문 헌

1. P. Y. Hu, J. of Engineering for Industry, May, 541 (1974).
2. B. E. Hall, Control & Instrumentation, April, 44 (1973).
3. S. A. Watson, Trans. Inst. Met. Finish., 37, 28 (1960).
4. 田中啓介, 表面技術, 43(7), 624 (1992).
5. F. A. Lowenheim, 'Modern Electroplating' p188, John Wiley & Sons, Inc. (1974).
6. 寺門龍一, 長坂秀雄, 金屬表面技術, 27(12), 676 (1976).
7. R. Weil, Plating, 58(2), 137 (1971).
8. N. Takeuchi and N. Hatanaka, J. Met.Finish. Soc. Japan, 36(9), 409 (1985).
9. D.Y. Chang, S. C. Kwo and K. Masui, in Proc. of Asian Surf. Finish. Forum (Seoul, Korea, Sept. 1989) p.151, ed. D.N. Lee.