

## 파라듐 촉매화 처리에 미치는 초음파 교반의 영향

김동규 · 이홍로 · 추현식\*

충남대학교 공과대학 금속공학과, \*조선대학교 공과대학 금속공학과

### Effect of Ultrasonic Agitation on Pd Catalyst Treatment

D. K. Kim, H. R. Lee, H. S. Chu\*

Dept. of Metallurgical Engineering, Chungnam National University, Taejon 305-764, Korea

\* Dept. of Metallurgical Engineering, Chosun University, Kwangju 501-759, Korea

#### Abstract

Effect of ultrasonic agitation on Pd catalyst treatment was studied in metallization of ceramic boards by Cu electroless plating method. 96%  $Al_2O_3$  ceramic boards were used as substrate. In this study, the ultrasonic frequency of 28kHz was applied. In Pd catalyst, high density Pd nuclei of small size were formed during ultrasonic agitation. Density of Pd was more improved when using of ultrasonic than no stirring. In electroless plating, plating rate was in the range of 0.6~1.8 $\mu$ m/hr, which value increased with Rochelle Salts addition. Adhesion strength between ceramic boards and Cu layer was improved of 20% when using ultrasonic agitation at 30 $^{\circ}$ C, 5min.

#### 1. 서 론

세라믹 소재의 여러 분야 중 전자세라믹 분야는 정보화와 디지털화가 급격히 진행되는 지금 그 발전 정도를 예측하는 것이 불가능할 정도의 변화가 거듭되고 있다. 그 발전과 더불어 기술 개발을 필요로 하는 것이 전자세라믹스업계가 향후 지속적인 발전을 이루는 데 풀어야만 하는 과제로 대두되고 있는 현실이다. 최근의 현실들을 볼 때 IT 산업을 기반으로 하는 전자산업은 그 특성상 성장률의 둔화는 있을지라도 꾸준한 성장이 예상되고 있으며, 이들 전자산업을 뒷받침하는 전자세라믹스 소재 및 부품 또한

발전을 계속할 것으로 기대된다. 특히 전자세라믹스는 전자부품 및 회로기판에서의 전기적, 화학적인 장점으로 인하여 전자, 전기분야에서 뿐만 아니라 정밀도를 요하는 군수장치의 경우에도 폭넓게 응용되고 있으며 전자회로기판으로 사용되는 세라믹의 경우에는 기판을 금속화하는 기술이 필수적이다.<sup>1-3)</sup>

그러나 세라믹의 표면은 산소 음이온으로 구성되어 있어서 금속내의 자유 전자와 세라믹 표면의 산소 음이온이 반발하므로 금속간의 접합에서처럼 밀착강도가 높지 않은 특징이 있다. 세라믹기판을 금속화(metallization)시키는 방법에는 페이스트법, 진공증착법, 무전해 도금법 등이 있으며, 이 중에서

무전해도금<sup>4,5)</sup> 방법은 조작이 간단하고 비교적 제작비가 저렴하다는 장점이 있으나 금속층과 기판과의 밀착력이 타 기법에 비하여 낮으므로 이의 보완이 요구되고 있으며 졸겔법 등에 의한 세라믹 기판과 도금층간의 삽입층을 형성시키는 연구도 제시되고 있다.<sup>6)</sup> 이와함께 도금층과 기판과의 밀착력 변화에는 시편의 전처리, 도금용액의 조건, 열처리 등에 따라서 변화하는데, 본 연구에서는 알루미늄 기판과 무전해 구리 도금층과의 밀착강도 향상을 위해 파라듐 촉매화 처리시 초음파 교반을 이용하여 그 효과를 검증하고자 하였다. 무전해도금에서 초음파를 이용하는 방법은 S. R Rich로부터 시작되었으며<sup>7)</sup> 도금피막의 특성변화에 대한 연구내용들도 발표되었다.<sup>8,9)</sup> 초음파가 액체매질을 전파해 나가면서 생성되는 캐비테이션은 미세한 기포를 만들어 내며, 이러한 미세한 기포의 작용이 표면반응을 촉진하게 된다. 특히 표면처리 분야에 적용시킬 수 있는 주파수의 범위는 20kHz~50kHz로 알려져 있으며, 전기도금에 초음파를 적용한 경우는 음극의 농도분극을 감소시켜 확산층의 간격을 좁히는 효과와 석출하려는 금속의 한계 전류밀도를 낮추어 미세한 입자석출로 피복력이 향상되는 효과 등에 대해 보고하고 있다.<sup>10)</sup>

따라서 본 연구에서는 이러한 초음파 효과를 무전해 도금을 위한 파라듐 촉매화 처리시 교반효과를 극대화하고 초기 파라듐 핵생성을 균일하게 촉진시킴으로서 세라믹기판과 무전해 구리 도금층과의 밀착강도에 미치는 영향에 대하여 연구 조사하였다.

## 2. 실험방법

초음파 교반 장치는 발전기와 진동자 및 타이머로 구성되어 있으며 본 실험에 사용한 세라믹 기판은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 96%로서 0.635mm의 두께를 가지고 있다. 전처리 공정 중 탈지공정을 거친 후 증류수 세척을 10분간하였고, 아세톤으로 5분간 탈지를 한 후 다시

증류수로 초음파 세척을 하였다. 1차적으로 기판상에 갈고리 효과(anchoring effect)를 부여하기 위해 2.5% HF, 5% HNO<sub>3</sub>으로 기판에칭을 하고, 10% 탄산나트륨(Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)을 이용하여 중화처리 후 최종수세를 하여 기판을 준비하였다. 기포의 진동 및 압력에 의해 생기는 교반효과와 국부적 가열작용을 이용한 초음파 교반 방법에 의해 무전해도금층과 기판과의 밀착력 향상을 위해 파라듐 촉매화 처리시 초음파 주파수 28kHz의 초음파교반을 한 경우와 정지 상태에서 촉매화처리를 한 경우의 세라믹기판에 생성되는 초기 파라듐 핵생성 결과를 조사하기 위해 촉매화처리 온도 및 처리 시간을 변수로 하여 주사전자현미경을 통하여 파라듐이 기판 표면에 생성되는 밀도를 관찰하였고, 파라듐 촉매화 처리 조건은 Tabal 1에 나타내었다. 10% 염산으로 활성화처리를 5분간함으로서 촉매화 처리시 존재하는 Sn<sup>4+</sup>를 제거하여 거칠은 무전해 도금층의 형성을 방지하였다. 파라듐 생성밀도와 밀착강도와의 관계를 관찰하기 위해 무전해 도금 후 전해 동 도금을 10 $\mu$ m 두께로 일정하게 유지하였다. 무전해 구리 도금 및 전해 도금욕의 용액조건을 Tabal 2에 나타내었다. 밀착강도 값을 정량화하기 위한 시료 제작은 사진식각(photo etching) 공정을 이용하여 1cm×10cm 길이의 직사각형 구리층을 노출시키고 증류수, 아세톤, 증류수 순으로 세척을 하여 탈지시킨 후 90°인장응력을 가하여 밀착강도를 측정하는 필링테스터(peeling tester)를 이용하여 밀착강도를 정량화 함으로서 비교적 정확한 밀착강도 값을 측정하였다. Fig. 1에 밀착강도 측정기의 개략도를 나타내었다. 또한 초음파교반을 한 시료를 취하여 EDS분석을 하

Table 1. Composition of Pd catalyst bath.

catalyst	accelerator
PdCl <sub>2</sub> 0.2g/L SnCl <sub>2</sub> 10g/L HCl 200ml/L	10% HCl
30°C 3~7min	Room Temp. 2min

Table 2. Composition of electroless & electro copper plating bath

Electroless copper			Electro copper		
Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0.028M	(7g/L)	Cu <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0.34M	85g/L
Rochelle Salts	0.07M	(20g/L)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2M	190g/L
HCHO	0.8M	(20g/L)	Cl <sup>-</sup>		50mg/L
KOH	0.1M	(6g/L)	Brighter		4ml/L
pH	12.4		Current Density	2.5A/dm <sup>2</sup>	
Temp.	상온		Temp.	상온	

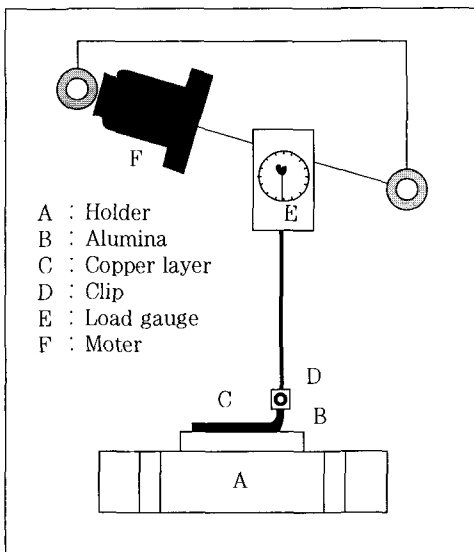


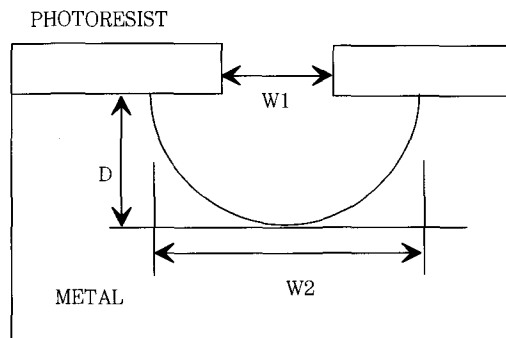
Fig. 1. Schematic diagram of peeling tester

여 세라믹 기판위에 생성된 Pd의 중량%와 원자%를 조사하였다.

도금두께 측정은 종래의 중량법에 의해서는 석출 속도의 정량화 및 연속적인 측정이 불가능하므로 기판의 정확한 두께 제어가 곤란하였다. 따라서 본 연구에서는 무전해 석출속도에 관한 연속적인 두께제어를 위해 수정진동자에서 발생한 음파가 음파렌즈를 통해 시료에 충돌하여 돌아오는 것을 다시 음파렌즈에서 감지하여 시료표면의 변화를 제어기를 통해 연속적으로 감지하는 QCM (Quartz Crystal Microbalance) 법을 이용하여 도금 두께 10 $\mu$ m을 정확히 유지하여 두께편차를 최소로 하였다.<sup>11)</sup>

전자부품의 정밀가공에 사용되는 사진 식각 공정

을 이용하여 밀착강도시험 시료를 제작하였는데, 이 과정에서 에칭효율을 관찰하기 위해 다음과 같은 조사를 하였다. 에칭의 효율은 일반적으로 에칭계수 (etching factor)를 조사하므로서 판단하는데, 에칭계수는 에칭깊이 (etching depth)를 언더컷 (under-cut, side etching)으로 나눈값을 비교하므로서 에칭계수를 조사한다. 즉 에칭효율은 언더컷보다는 깊이방향으로의 에칭진행이 우선일 때 에칭효율이 우수하다고 말할 수 있으며 에칭계수와 에칭속도와의 관계를 고려해야만 한다. 그러나 에칭속도에 대한 특성만을 요구하는 경우 에칭계수보다는 에칭속도가 중요한 인자로 작용할수도 있다. 본 연구에 사용한 에칭용액은 염화제2철을 사용하였으며 에칭용액의 농도와 온도를 조절하며 에칭계수 및 에칭속도를 비교 분석하였다.<sup>12)</sup> 에칭계수를 조사하기 위한 개략도를 Fig. 2에 설명하고 있다.



$$\text{Under Cut (Side Etching)} = \frac{(W_2 - W_1)}{2}$$

$$\text{Etching Factor} = D / \text{Under Cut}$$

Fig. 2. Schematic view of etching factor

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 무전해 도금의 특성

무전해도금 용액에서 pH조정제로 흔히 수산화나트륨과 탄산나트륨을 사용하는데, 본 연구에서 수산화 칼륨을 사용하였다. 세라믹 성분중 Si가 Na기와 반응하여 도금시에 백화현상을 일으키고 이로 인하여 밀착강도 저하가 일어날 수 있으므로 이를 방지하기 위해 수산화칼륨을 사용하였다. 도금용액의 온도는 상온에서, pH는 12.4에 고정을 하여 도금시간에 따른 두께의 변화를 관찰하였다. (Fig. 3) 착화제인 20g/L의 루셀염 첨가로 0.63 $\mu$ m/hr의 도금속도를 나타내었고, 욕온도가 증가 할수록 석출속도가 빨라지는 것을 볼 수 있었으며, 40 $^{\circ}$ C 이상에서는 1.86 $\mu$ m/hr의 석출속도를 나타내었다. 그렇지만 온도가 상승함에 따라 부반응인 카니자로 (Cannizzaro) 반응에 의해 환원제인 포르말린의 자기분해 반응이 촉진됨으로 인하여 무전해 도금욕의 수명이 단축되었다.

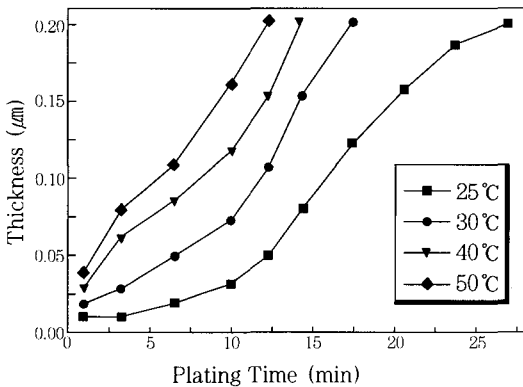


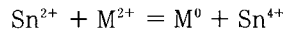
Fig. 3. Effects of thickness of an electroless copper bath

#### 3.2 촉매화처리에 따른 Pd 핵생성의 변화

무전해 도금을 하기 위해서는 금속이온이 석출되도록 환경을 만들어 주어야하며 1차적으로 부도체인 세라믹과 도금층간의 밀착력을 부여하기 위해서 기판 에칭을 한다. 에칭과정은 기판 표면에 미세한

요철을 형성시켜 도금의 밀착력을 향상시키는 동시에 기판 표면에 친수성을 부여하는 역할도 한다. 본 연구에서는 세라믹 기판 에칭용액으로 HF와 HNO<sub>3</sub>의 혼합용액을 사용하였다. 이렇게 형성된 세라믹 표면에 구리 이온의 화학적 전착을 유도하기 위해 파라듐 핵을 형성시켜주는데 이를 촉매화처리라고 하며 형성된 촉매 파라듐 핵에 의해 세라믹 표면에 구리가 석출된다.

촉매화처리 콜로이드 입자는 Pb, Sn 금속화합물을 중심으로 Sn<sup>2+</sup>, Pd<sup>2+</sup>이 HCl과잉의 존재하에 착염을 형성시키고 있으며 HCl이 부족하면 곧 분해하여 침전하므로 본 연구에서는 2.3M의 HCl을 첨가하여 침전을 방지하였다. 촉매화반응식은 다음과 같이 정리된다.



이 공정을 통하여 촉매핵인 파라듐 핵이 형성되고 열역학적으로 불안정한 도금액 중에서 환원제와 구리 이온이 전자를 주고받아 석출된 구리 이온은 파라듐 핵에 부착된다. 환원제에 의한 구리 이온의 석출은 계속되어 구리 도금층을 형성하여 세라믹의 표면에 전도성을 부여하게 된다. 세라믹기판과 금속도금층과의 밀착강도에 미치는 요소로는 기판의 1차 에칭에 의한 변화와 함께 파라듐 촉매의 역할이 중요시되고 있다. 따라서 본 연구에서는 파라듐 촉매화처리시 초음파교반과 정지상태에서의 파라듐 핵 생성 변화를 전자현미경을 통하여 관찰하였다. 촉매화처리 온도와 시간을 변화시키며 관찰한 표면변화를 Fig. 4에 각각 나타내었다. 그 결과 정지 상태에서 촉매화처리를 한 경우 보다 초음파교반을 한시료에서 미세하고, 균일한 핵생성이 이루어진 것을 볼 수 있었으며, 이는 초음파교반의 영향으로 파라듐 핵 확산을 촉진시켜 핵 생성을 가속화시킨 것이라 생각된다. 촉매화온도 30 $^{\circ}$ C, 촉매화시간 5분에서 가장 미세하고 조밀한 핵이 형성된 것을 볼 수 있었다. 생성된 파라듐 핵의 확인을 위하여 초음파 교반 시료를 채취하여 EDS분석을 한 결과를 Fig. 5에 나타

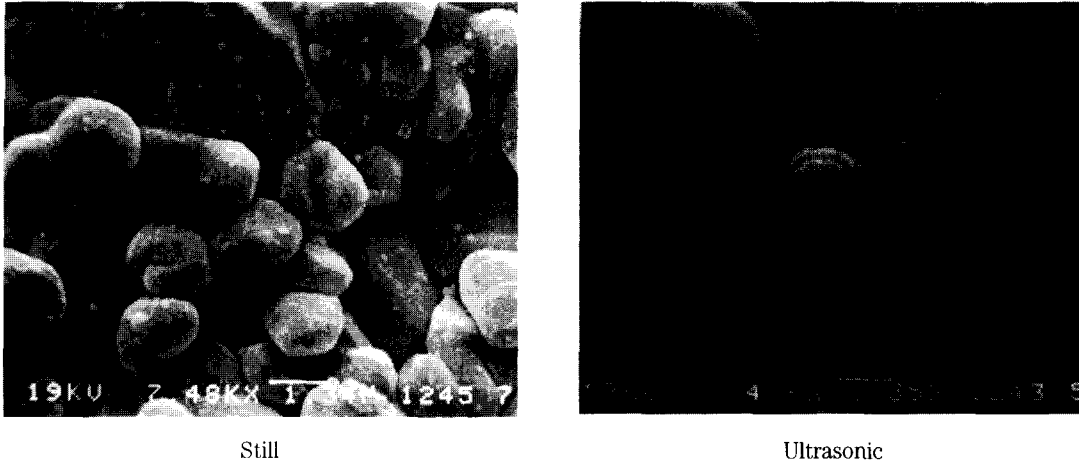


Fig. 4. SEM morphology of Pd activated surfaces at different activation method at 30°C

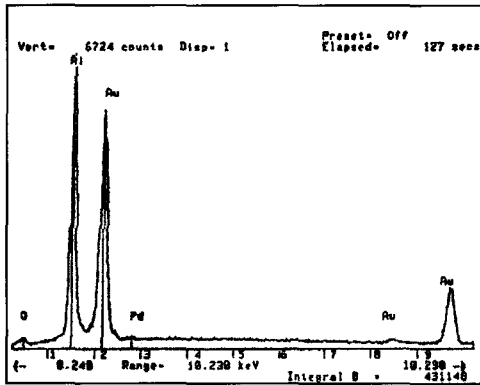


Fig. 5. EDS analysis of Pd catalyzed on alumina surface

내었다. 기판위에 생성된 파라듐을 정량화하기 위해 생성 파라듐의 중량%와 원자%를 EDS를 통하여 조사한 결과 초음파교반을 한 경우의 파라듐 밀도가 정지상태의 경우보다 약 3.5배 이상의 파라듐 핵생성 효과를 나타내고 있다. 이는 전자현미경 사진과 잘 일치하는 결과로 초음파 교반에 의해 파라듐 핵확산을 촉진한 결과로 판단된다.

### 3. 3. 밀착강도의 변화

구리 도금층과 세라믹 기판과의 밀착강도를 측정하기 위해 준비된 시편에 90°인장응력을 가하여 밀

착강도를 측정한 결과를 Fig. 6, 7에 도식화하였다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 촉매화 온도는 30°C에서 촉매화시간이 증가 할수록 밀착강도도 증가하다가 촉매화시간 5분이상에서는 오히려 약간 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 초음파 교반의 시간이 오래 지속될수록 촉매화되었던 파라듐 핵들이 다시 용액속으로 이탈하는 결과라고 생각된다. Fig. 7은 촉매화시간 5분에서 온도의 변화에 따른 밀착강도의 변화를 나타낸 것으로 무교반의 경우에는 온도가 증가할수록 약간의 밀착강도 상승효과가 보였으나 큰 변화는 관찰되지 않았다. 그러나 초음파교반의 경우

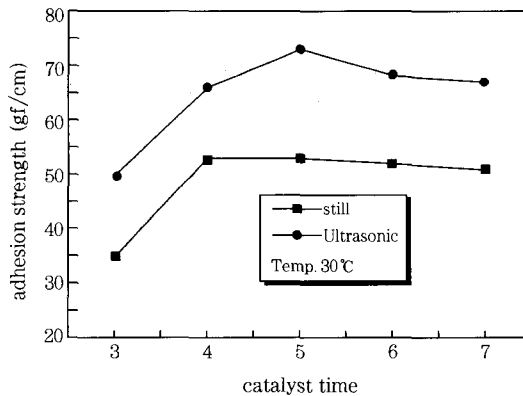


Fig. 6. Effects of catalyst time on adhesion strength of the electroless copper plating.

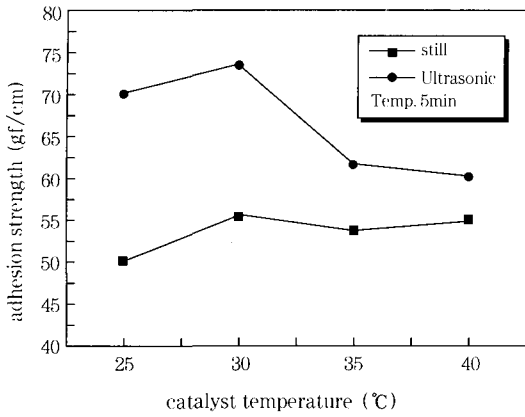


Fig. 7. Effects of catalyst temperature on adhesion strength of the electroless copper plating.

오히려 30°C 이상의 온도에서 밀착강도가 저하하는 경향을 관찰할 수 있었다. 이는 초음파교반의 효과가 온도가 높을수록 과하게 작용하므로서 나타나는 결과로 생각된다. 촉매화 온도의 변화에 따라서는 파라듐 촉매화 온도 30°C에서 가장 우수한 밀착강도를 보였다. 촉매화 시간 5분, 촉매화 온도 30°C에서 초음파교반을 한 시료가 약 20% 향상된 밀착강도를 가지는 것으로 나타났다. 이는 파라듐 촉매화 처리시 초음파교반을 한 시료가 초기의 파라듐 핵이 조밀하고 미세하게 석출되어 밀착력 향상에 기인한 것으로 판단된다. 반면 무교반 촉매화 처리에서는 상대적으로 파라듐의 핵생성이 고르지 못하고 비교적 핵의 크기가 크기 때문에 밀착력이 떨어지는 것으로 판단된다. 밀착강도와 파라듐 핵 생성 밀도와와의 관계를 Tabal. 3에 나타내고 있다. 위 결과를 볼 때 초음파 교반에 의한 파라듐 핵생성 밀도가 세라믹과 구리 도금층 사이의 밀착강도 변화에 직접적인 영향을 미치는 것으로 판단되었다.

Table. 3 Data of researches on catalyst conditions

Section	Still			Ultrasonic		
adhesion (gf/cm)	56.6			76.6		
composition	Al	O	Pd	Al	O	Pd
	48.80	49.72	1.48	46.92	47.79	5.29

### 3. 4. 에칭계수 및 에칭속도의 변화

사진식각(photo etching)에 있어서 가장 큰 문제점은 언더컷(under cut)문제가 된다. 언더컷이란 부식진행이 보호막(resist) 밑에서 수평으로 진행되는 것을 말하며 사이트에칭이라고도 한다. 이것을 최소로 하는 기술이 정밀가공 분야에서는 매우 중요한 과제로 되어 있다. 따라서 본 연구에서는 에칭 용액의 온도와 농도를 조절하여 에칭계수와 에칭속도를 조사하였다. 조사결과를 Fig. 8, 9에 나타내었다.

Fig. 8에서 볼 수 있듯이 에칭액의 농도가 높을수록 에칭계수는 점차 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 액의 점성이 증가하여 에칭용액의 흐름이 저하

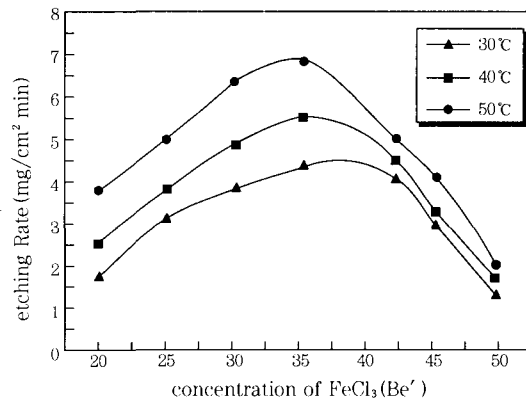


Fig. 8. Effects of concentration of etchant (FeCl<sub>3</sub>) on etching factor.

되고, 사진식각으로 노출된 표면에서의 화학반응속(surf ace limited kinetics)에 의해 사이트에칭보다는 깊이방향으로의 에칭이 진행됨으로서 나타나는 결과로 생각되며 온도가 높을수록 용액의 흐름이 원활해짐으로서 확산율속(transport limited kinetics)에 의한 반응이 촉진되므로 사이트에칭이 비교적 크게 작용하여 오히려 에칭계수는 작아지는 것으로 판단된다.

Fig. 9는 에칭속도를 관찰한 결과이다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 에칭용액의 농도 Be<sup>-</sup> 50, 온도 50°C에서 가장 우수한 에칭속도를 나타내고 있으며 이 결

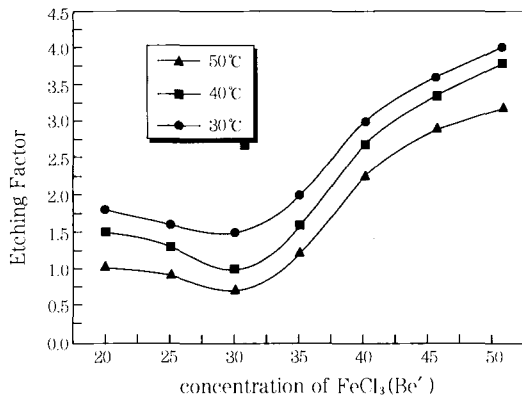


Fig. 9. Effects of concentration of etchant ( $\text{FeCl}_3$ ) on etching rate.

과에서도 온도가 높고 저농도 일수록 에칭에 미치는 요소는 에칭용액의 흐름이 원활해짐으로서 확산속도에 의한 반응이 촉진되므로 에칭속도가 빠르게 진행되고 있음을 나타내고 있다. 위 결과로부터 에칭 효율면에 있어서는 에칭계수가 큰 조건인 온도가 낮고 농도가 높은 조건을 선택하고, 에칭속도만의 특성을 요할 때에는 에칭용액의 온도가 높고 비교적 농도가 낮은 조건을 선택하는 것이 바람직하리라 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구는 부도체인 96% 알루미늄 세라믹기판과 구리 도금층과의 밀착강도 개선을 위해 파라듐 촉매화 처리시 초음파 교반을 이용하여 초기의 파라듐 핵을 고밀도로 생성·촉진시킴으로서 세라믹기판과 도금층과의 밀착강도를 개선할 목적으로 연구하였으며 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 20g/L의 붓셀염 첨가로 0.63 $\mu\text{m/hr}$ 의 도금속도를 나타내었고, 욕온도가 증가 할수록 석출속도가 빨라지는 것을 볼 수 있었으며, 40°C 이상에서는 1.86 $\mu\text{m/hr}$ 의 석출속도를 나타내었다.

2) 정지상태와 초음파교반에 의한 파라듐 촉매화 처리를 한 결과 초음파교반을 이용한 경우 파라듐의

중량%는 3.5배 (1.48 : 5.29)로 나타났고, 원자%는 5배 (0.28 : 1.40)로 나타났으며, 전자현미경 표면사진 결과도 파라듐 촉매화 처리온도 30°C, 처리시간 5분에서 작은 크기의 핵이 고밀도로 형성됨을 볼 수 있었다. 밀착력 시험결과는 무교반 보다 초음파교반을 한 경우가 20%정도의 밀착강도 향상을 보였으며, 처리온도 30°C, 처리시간 5분일때 가장 좋은 밀착강도 값을 나타내었다.

3) 에칭계수 조사 결과 염화제이철의 농도  $\text{Be}^\circ 50$ , 온도 30°C일 때 에칭계수는 4.0으로 가장 좋은 에칭계수를 나타내었으며 에칭속도 조사 결과 염화제이철의 농도가  $\text{Be}^\circ 35$ , 온도 50°C일 때 가장 우수한 에칭속도를 나타내는 것으로 조사되었다.

#### 감사의 글

이 논문은 1999년도 조선대학교 학술연구비의 지원을 받아 연구되었습니다. 이에 깊은 감사를 드립니다.

#### 참고문헌

1. H. Palmour III ; J. Electrochem. Soc., 1027 (1995), 160
2. Shinichi ; The Journal of Surface Finishing Society of Japan, 45 (1994), 351
3. Tetsuya ; The Journal of Surface Finishing Society of Japan, 40 (1989), 351
4. C. H. Ting ; J. Electrochem. Soc., 136 (1989), 462
5. K. Wong, K. Chi ; Plating and Surface Finishing, 79 (1988) 7
6. D. G. Kim, H. R. Lee ; J. Kor. Inst. Surface Engineering, 29 (1996) 186
7. S. R. Rich ; Plating, 42 (1955) 1407
8. Glenn O. Malloy ; Plating and Surface Finish-

- ing, (1985) 64 (1990) 251
9. Y. S. Park, M. H. Lee, J. H. Ahn, T. H. Kim ; J. Kor. Inst. Surface Engineering, 33 (2000) 447
10. Robert Walker ; Chemistry in Britain, March 11. J. H. Yoon, H. R. Lee ; J. Kor. Inst. Met. & Mater. 33 (1995) 7
12. Maynard ; RCA Review, 45 (1984) 73