

## Analysis of Initial Stage of Copper Electrodeposition for Fine Pattern

趙 漢 濟\* · 崔 洵 熙\*\* · 金 尙 謙\*\* · 朴 大 熙\*\*\*  
 (Cha-Jea Jo · Chang-Hee Choi · Sangyum Kim · Dae-Hee Park)

**Abstract** - The initial stage of copper electrodeposition has been known to be very important role for morphology and physical properties after final growth. The factors affecting the nucleation are electrode, current density, electrolyte and temperature. Current studies has illuminated the initial nucleation of copper electrodeposition in the viewpoint of the surface status of electrode and analyzed using EIS and SEM observation

**Key Words** : Nucleation, Electrodeposition, EIS, Surface oxidation, Fume

### 1. 서 론

전자기기의 고기능화 요구에 따라 인쇄회로기판(PCB)의 미세패턴이 요구되고 있으며, PCB용 전기도금 동박 역시 다층화와 미세패턴 형성을 위한 극박이 요구되고 있다. 얇은 도금층이 필요한 경우 도금층의 성장만큼이나 초기 핵생성의 중요성은 커지고, 특히 고속도금공정을 통해 얻어지는 연속도금법에 의한 동박의 제조에 있어서는 물성을 결정짓는 중요한 인자로 인식되고 있다.

전기 도금에 있어서의 핵생성 거동에 대한 그간의 연구들은 도금액 중 첨가제, 인가 전류밀도, 온도 변화, 그리고 음극 표면 거칠기에 따른 생성 핵의 밀도, 분포, 형상 변화를 관찰하고 정량화 하려는 연구가 진행되었다[1,2,3,4,7,8], Keefe 등은 황산동 도금액 조건에서 인가되는 전류밀도와 생성 핵의 형태 변화에 따라 각각의 성장식을 제시한 바 있다[5,6], 그러나, 실제 핵생성에 있어서 1차적인 역할을 하는 금속음극 표면 변화에 대한 현재까지의 연구들은 아노다이징, 레이저코팅 등의 표면개질 시 변화하는 핵생성 거동이나 도금층의 물성 평가에 관한 연구와 음극 표면산화피막의 주요 화합물을 진공증착법으로 제조하여 핵생성 거동 변화를 조사하는 연구들로써, 도금액 하에서 직접적인 표면산화피막변화에 대한 연구는 그 분석방법 상의 어려움으로 인해 제한적으로 진행되어 왔다[1,3].

따라서, 본 연구에서는 전기도금 공정 중 초기 핵생성과 성장에 미치는 음극표면의 영향을 관찰하기 위해, 우선 전해동박 생산 공정 중 금속 음극 표면산화피막 변화에 주요원인을 찾아 실험조건을 결정하고, 전기화학 system에서 금속 표면산화피막 분석에 효과적인 임피던스(EIS) 분석법을 적용하

여 표면산화피막 변화를 정량화 하였다. 또한, 초기 핵생성과 성장의 거동 관찰에 일반적으로 많이 적용되는 정전위 방법을 이용하여 표면산화피막 변화에 따른 초기 핵생성 전류밀도를 비교하고 생성된 핵을 SEM으로 관찰하였다.

### 2. 실험 방법

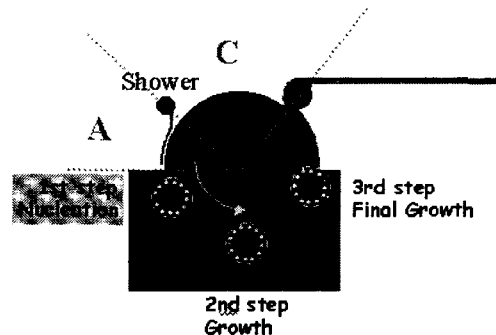


그림 1 공정 개략도

Fig. 1 Schematic Diagram of Continuous Plating Process

PCB용으로 사용되는 전해동박은 연속도금법으로 제조되는데, Pb재질 양극과 드럼형태 Ti재질 음극, 그리고, 연속 공급되는 도금액에 의해서 생산된다. 도금액은 기본적으로 황산구리와 황산으로 이루어져 있으며 제품에 따라 유, 무기 첨가제가 투입된다. 전해동박의 두께는 일정 전류밀도에서 드럼의 회전수를 변화시켜서 생산하거나 동일 회전수에서 전류밀도를 변화시켜서 양산되고 있다. 음극은 황산동 도금액에서의 내식성과 생산성을 고려하여 SS, Ti 등이 많이 사용되고, 있고 필요에 따라 표면처리하여 적용되기도 한다. 제조되는 동박의 물성은 도금액 중의 첨가제, Ti 표면상태 등에 의해 크게 좌우된다. 특히, 드럼의 산화정도에 따라 전해동박의 물성 변화가 관찰되는데, 이를 억제하기 위한 방법 중의 하나로 제박공정 중 드럼에 액샤워를 실시하고, 일정 기간 제박 후에

\* 正 會 員 : LG 電 線 研 究 所 主 任 研 究 員  
 \*\* 準 會 員 : LG 電 線 研 究 所 專 任 研 究 員  
 \*\*\* 正 會 員 : 圓 光 大 電 氣 電 子 및 情 報 工 學 部  
 接 受 日 字 : 2002 年 11 月 27 日  
 最 終 完 了 : 2003 年 2 月 10 日

는 연마공정을 통해서 드럼 표면산화피막의 물성을 개선하고 있다[4].

도금공정 중 Ti 표면산화피막과 도금액의 접촉형태는 그림 1에서와 같이 크게 3구간으로 구분할 수 있다. A구간은 공정 중 Ti드럼 산화를 막기 위해 1분 이내의 액사위가 진행되는 구간으로 도금액에 의해 Ti 표면산화피막이 변화할 수 있다. B구간은 도금이 진행되는 구간으로 1~2초 이내(B1구간)에 드럼 전면에 Cu 핵이 생성된다, 따라서 실질적으로 도금액에 의해 Ti 표면산화피막이 변화할 가능성은 낮은 것으로 판단된다. 마지막으로 C구간은 40~70°C의 도금액 온도로 인해 발생하는 흠(fume)에 Ti 표면산화피막이 직접 노출되는 구간이다. 따라서, 연속도금법에 의한 제막공정 중 Ti 표면산화피막을 변화시킬 수 있는 구간은 흠 노출구간(그림 1. 중 C구간)과 액사위(그림 1. 중 A구간)으로 판단된다.

전기화학분석을 위해 2x2x0.5cm로 절단된 순 Ti 압연재는 IR drop을 최소화하기 위해 은(Ag)페이스트를 이용하여 단자와 시편을 연결하였다. 시편은 에머리 페이퍼 #600까지 연마하고, 아세톤 용액 중 초음파로 세척을 실시한 후 수세하여 자연산화시켰다. 모든 시편은 일괄적으로 제작 및 전처리하였고, 미미하나 상대습도와 대기온도로 인한 산화피막의 변화를 최소화하기 위해 유사한 날씨에서 실험이 진행되었다.

전해액은 도금액을 모사하기 위해 고농도의 황산동, 황산, 초순수를 사용하여 준비하였다. 우선, Ti의 전해액 내 전기화학적 거동을 관찰하기 위해 EG&G사 273A를 사용하여 침지전위(rest potential), 분극거동(polarization)을 관찰하였다. 이때, 기준전극으로는 포화칼로멜전극(SCE)을, 상대전극으로는 백금전극을 사용하였다. 분극거동 관찰을 위해 10mV/min 속도로 분극하였고, 양(anodic)의 분극과 음(cathodic)의 분극을 각각 측정한 후 종합하였다. 연속도금 공정 중 Ti 표면산화피막은 흠노출 구간과 액사위 구간을 거치면서 변화될 것으로 판단된다. 이에 본 실험에서는 제작된 Ti 시편을 인위적으로 흠에 노출 시킨 후, 바로 침지하여 액사위 구간의 영향을 적용하였다. 흠노출 시간을 1시간 단위로 하여 최대 6시간까지 노출시켰고, Ti 표면의 전해액 용결을 막기 위해 약하게 송풍을 가하였다. 액사위 효과를 주기 위한 침지시간(액사위 시간)은 30초로 일정하게 적용하였다.

흠노출 시간에 따른 Ti 표면산화피막 변화와 이에 따른 핵생성 및 성장을 관찰하기 위해 분극거동에서 얻어진 한계전류밀도의 전위에서 정전위를 실시하였다. 초기 생성되는 핵의 형상변화는 육안관찰, OM, SEM을 이용하여 관찰하고 비교하였다. 또한, 전해액 내의 금속 표면산화피막 거동 변화 분석에 우수한 EIS(electrochemical impedance spectroscopy)법을 이용하여 흠노출 시간에 따른 Ti 표면산화피막의 변화를 정량적으로 분석하였다. EIS분석은 lock in 형태의 EG&G사 5210EC를 사용하여 측정되었고, 측정된 임피던스로부터 전기적인 요소를 분석하기 위해 전기화학 임피던스 전용프로그램인 EG&G사의 Zsimpwin을 사용하였다[12].

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3. 1 침지전위 및 분극거동

30초의 액사위 구간 영향이 적용된 후부터 측정된 자연산

화 시편의 침지전위는 SCE를 기준으로 100mV(100mV vs SCE)를 나타냈으나, 침지20초 후 침지전위 상승이 관찰되었다. 이런 침지전위 상승은 흠노출 시간이 증가함에 따라 초기 침지전위 상승이 발생하였고, 침지전위 증가 시간은 흠노출 시간 증가에 따라 감소하였다. 특히, 6시간 노출 시편의 경우는 침지 초기부터 300mV vs SCE의 값을 나타내었다.

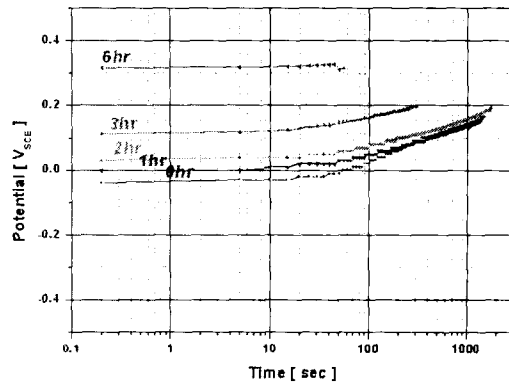


그림 2 침지전위 결과

Fig. 2 Result of Rest Potential

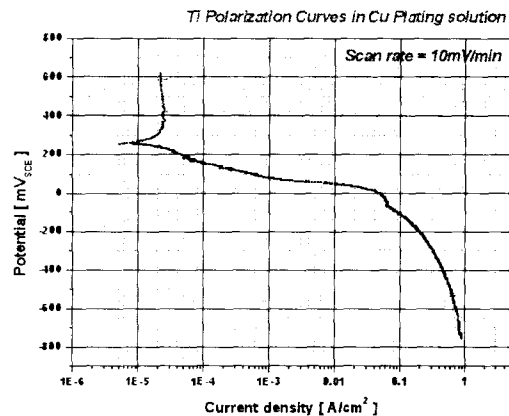


그림 3 분극곡선

Fig. 3 Polarization Curve

그림 3와 같이 Ti은 전형적인 부동태(passivity) 양극분극곡선(anodic polarization)의 형태를 나타내었으나, 다른 전해액 조건에 비해 다소 큰 부동태 전류밀도를 보이고, 불안한 전류밀도 상승을 그림 4에서 확인할 수 있다. 이는 조사된 Pourbaix 도표(E-pH Diagram : 그림 5)에서 확인할 수 있듯이 본 실험 조건인 pH 1~0와 -100~600mV vs SCE에서 부동태 피막의 불안한 거동으로 설명할 수 있다[9,11], 그러나, Pourbaix 도표가 평형론 개념이어서 실제 발생하는 반응에 대한 반응론적인 연구결과에 대한 고찰이 필요하다. 많은 연구결과에서 Ti 부동태 피막은 강산성의 황산, 황산구리용액 하에서 비교적 용이하게 (TiOH)<sup>2+</sup>나 [(TiOH)<sub>3</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]계 수산화물로 반응함을 확인할 수 있었고, 특히 Cl<sup>-</sup>이 첨가되는 경우 Ti 부동태 피막의 불안정성은 증가하는 것으로 조사되었다[9]. 결국, 흠과의 반응으로 인해 Ti의 부동태화가 촉진되

어 침지전위의 상승이 발생하나 형성되는 표면산화피막의 불안정성으로 인해 그림 4와 같은 양극분극 거동을 보이는 것으로 사료된다. 음극분극곡선(cathodic polarization)에서는 분극 초기부터 활발히 구리전착이 발생하기 시작하여 큰 전류밀도 증가를 확인할 수 있었고, -600mV vs SCE 이하에서는 한계전류밀도를 관찰할 수 있었다.

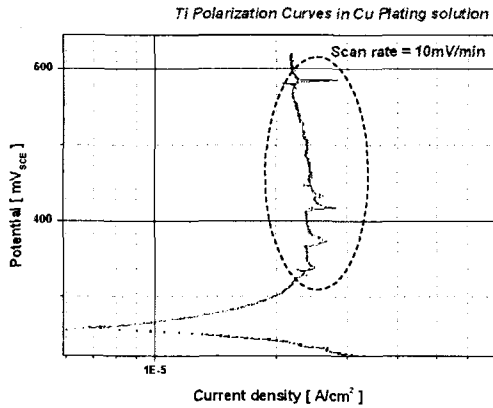


그림 4 확대분극곡선  
Fig. 4 Extended Anodic Polarization Curve of Fig. 3

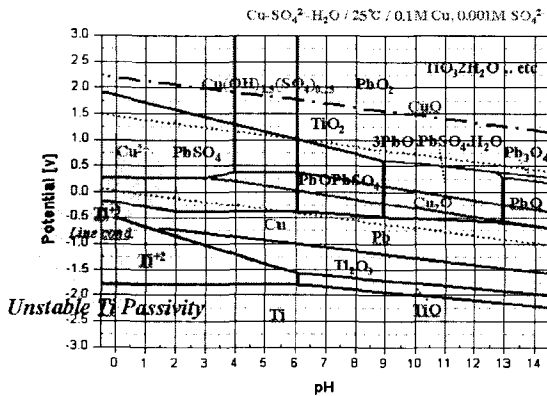


그림 5 E-pH diagram  
Fig. 5 E-pH Diagram

3.2 정전위 거동 및 SEM관찰

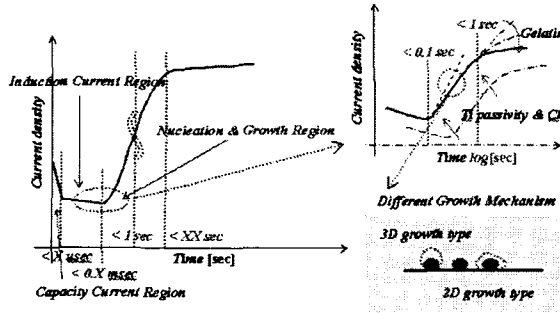
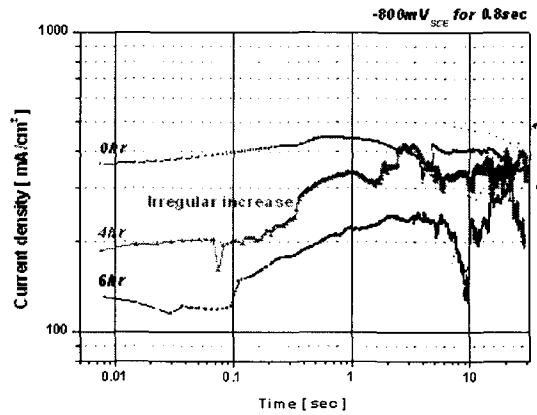


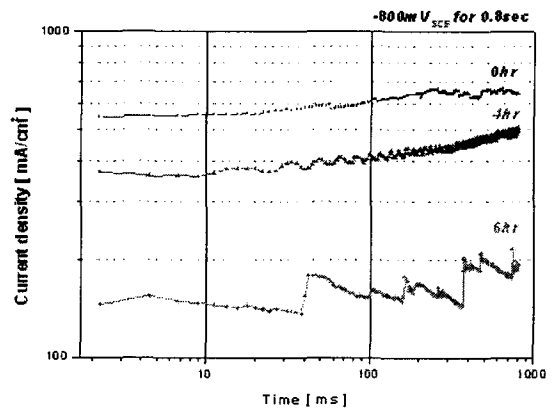
그림 6 핵생성 및 성장모델  
Fig. 6 Nucleation and Growth Model

전기도금에서 발생하는 핵생성과 성장 거동을 관찰하기 위해 많이 적용되는 정전위(potentiostatic)나 정전류(galvanostatic) 결과를 요약하면 그림 6과 같다[3,5,6,7], 충분히 전착이 발생할 수 있는 한계전류밀도에서 정전위를 실시하는 경우, capacity와 induction current영역을 극복한 이후인 수 msec 이후부터 급격하게 핵생성이 발생한다. 안정한 핵생성은 일반적인 경우 1초 이내에 이루어지며, 그 이후 핵성장이 진행되는 것으로 제시된 바 있다. 이 때 음극의 표면 거칠기, 산화피막 저항, 용액 중 전도도, 염소이온 농도 등에 따라서 초기 핵생성 속도(그림 6에서 시간과 전류밀도와의 기울기 변화)는 변화할 수 있고, 도금액에 존재하는 각종 유기 첨가제에 의해 핵성장 속도가 변화하는 것으로 알려져 있다. 따라서, 실제 생성되는 핵의 형태와 분포는 음극 표면상태, 전해조건, 첨가제 형태에 따라서 달라지고, 각기 다른 성장속도식이 제안되고 있다[5,6].

본 연구에서는 용노출에 따른 Ti 표면피막변화가 핵생성과 성장에 어떤 영향을 주는지를 정량적으로 관찰하기 위해 음극분극곡선결과를 바탕으로 얻은 한계전류밀도(limiting current density : -800mV vs SCE)에서 30초 동안 정전위를 실시하였다.



(a) 30초 정전위 결과



(b) 0.8초 정전위 결과

그림 7 정전위 결과  
Fig. 7 Potential Static Result

자연산화 시편의 경우, 그림 7. (a)에서와 같이 초기부터 급격하게 전류밀도가 증가하고 20초 이후에는 전류밀도가 감소하는 경향을 나타내었다. 4시간 흡노출 시편은 자연산화 시편에 비해 낮은 초기 전류밀도를 나타내었고 전반적으로 다소 불안정한 성장 거동을 보였다. 6시간 흡노출 시편의 경우에는 자연산화 시편에 비해 더 낮은 초기 전류밀도를 보이다가 수초 이후에 전류밀도가 증가하는 양상이 관찰되었다.

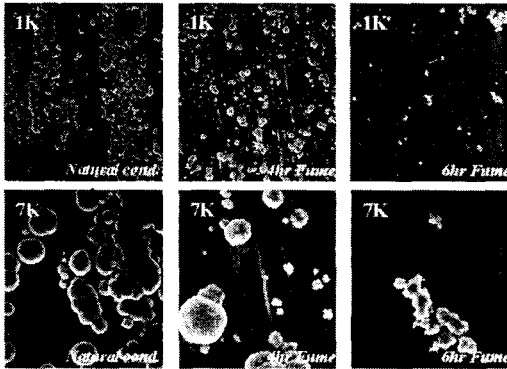


그림 8 SEM관찰 결과  
Fig. 8 Result of SEM Observation

흡노출 시간에 따른 초기 핵생성 거동 차이를 확인하기 위해 0.8초 동안 정전위를 진행하고, SEM으로 표면을 관찰하였다. 자연산화에 비해 4, 6시간 흡노출 시편은 낮고 불안한 전류밀도를 나타내었으며, 전반적으로 그림 7(b)에서와 같이 흡노출 시간 증가에 따라 초기 핵생성이 억제되는 경향을 보였다. 이는 그림 8의 SEM관찰 결과에서도 확인할 수 있는데, 자연산화 시편의 경우 작고 연속적으로 생성되며 불균일한 핵생성이 이루어지는데 반해서 4시간 흡노출 시편은 상대적으로 미세하고 균일한 핵생성 경향을 관찰할 수 있었고, 6시간의 경우는 더 미세하고 균일한 핵생성이 예상된다.

따라서, 흡과의 반응으로 인해 발달되는 Ti 표면산화피막은 초기 핵생성을 억제시킬 뿐 아니라, 핵의 형상과 성장거동에도 영향을 주는 것으로 판단된다.

3.3 Ti 표면산화피막 EIS분석

흡과의 반응으로 인한 Ti 표면산화피막 변화를 정량적으로 분석하기 위해 single method(단일 파형)[12]로 ±5mV 진폭, 10<sup>-1</sup>~10<sup>4</sup>Hz 범위에서 임피던스(EIS) 분석을 실시하였다.

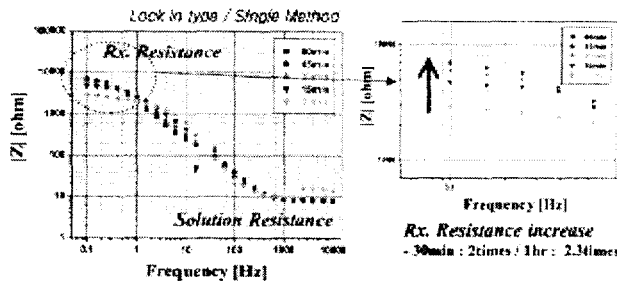


그림 9 침지전위 경시변화에 따른 EIS결과  
Fig. 9 EIS Result of Rest Potential Variation

그림 9는 자연산화 시편의 침지전위 변화에 따른 EIS결과로 침지시간이 경과함에 따라 저주파 영역의 전해액 저항(solution resistance)은 일정한 값을 보이지만 반응저항(reaction resistance)에 해당하는 저주파영역의 저항은 시간 경과에 따라 증가함을 확인할 수 있었다. 이런 경향은 그림 10의 흡노출 시간에 따라 실시된 EIS결과에서도 확인되었는데, 4시간 노출된 경우 자연산화에 비해 약 2배의 저주파영역 저항 증가를 확인할 수 있었고, 6시간의 경우 4배의 증가를 나타내었다.

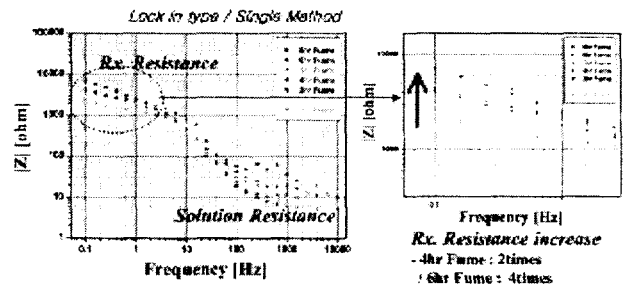


그림 10 흡노출 시간에 따른 EIS결과  
Fig. 10 EIS Result of Fume Exposure Time

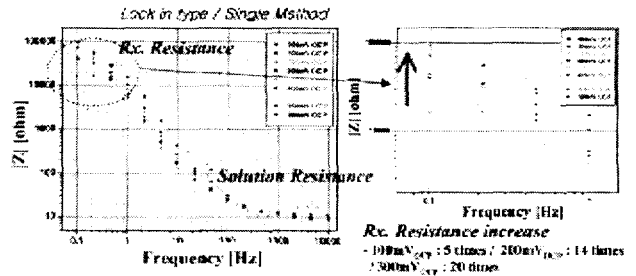


그림 11 부동태 영역에서 EIS 결과  
Fig. 11 EIS Result of Passivation Resion

실제 저주파영역에서 임피던스는 금속표면에서 반응저항, 부동태 피막 위 표면생성물의 기여, 그리고, 확산저항이 포함되어 있다. 이들의 상대적인 기여에 대해서는 저주파영역의 측정이 용이한 fast fourier transform을 이용한 multi method나 FRA (frequency response analyzer)방법을 이용하여 본 연구에서 조건보다 저주파수에서 추가적인 분석이 필요하다[10,11]. 그러나, 그림 11와 같이 침지전위로 부터 100mV~900mV 이상의 전위에서 실시된 정전위 상태 EIS 결과에서 볼 수 있듯이, Ti 부동태화가 진행됨에 따라 저주파 영역에서의 저항이 증가함을 확인할 수 있다. 물론 가속화된 부동태화로 인해 침지나 흡노출 상태에 비해서 상당히 큰 반응저항 상승을 확인할 수 있으나, 결국 도금액과의 직접(침지), 간접(흡노출)적인 접촉으로 인한 Ti의 부동태화 촉진은 표면산화피막의 저항 상승을 일으키고, 정전위 실험결과와 SEM관찰에서 확인할 수 있듯이 초기 안정 핵생성을 억제하는 것으로 생각할 수 있다. 이런 경향은 그림 10의 흡노출에 따른 EIS 결과와 그림 7(b)의 0.8초 정전위 결과에서도 잘 일치한다. 4시간과 6시간 흡노출 시편의 경우, 전류밀도가 2배, 4배 감소하고 반응저항은 2배, 4배 증가하였다.

이상의 실험결과에서 볼 때, 어느 정도의 음극 표면산화피

막 저항은 양호한 극박 제조를 위한 작고 균일한 핵 생성을 유도할 것으로 판단된다. 따라서, 연속도금법으로 극박을 제조하기 위해서는 최적의 핵 크기와 분포를 갖게 하는 표면산화피막 저항 범위를 찾고, 이를 유지하기 위한 Ti과 흡과의 반응을 조절하는 것이 필요하다.

#### 4. 결 론

전기도금에 의해 극박을 제조하기 위해서는 도금층 성장 만큼이나 미세하고 균일한 분포를 갖는 핵생성이 필요하다. 연속도금 공정 중 핵생성에 1차적인 역할을 하는 Ti 표면산화피막의 주요 영향인자는 수심 초간 실시되는 액사워와 도금액 중 발생하는 흡으로 분석되었다. 이에 인위적으로 흡 노출시킨 시편을 침지전위 측정, 정전위 분석, SEM 관찰하였고 표면산화피막 분석을 위해 EIS분석을 실시하였다. 분석결과 발생하는 흡과 반응으로 Ti 표면산화피막 저항 증가가 확인되었고, 이로 인한 Ti 침지전위 상승과 초기 핵생성 전류밀도의 감소가 관찰되었다. 특히, SEM 관찰결과 자연산화 시편에 비해 4시간 노출시편의 경우 더 균일하고 작은 핵생성 경향이 관찰되었다. 따라서, 실제 공정 상에서 극박을 제조하기 위해서는 최적의 표면산화피막 저항값 범위를 찾고, 이를 유지하기 위한 흡과의 반응을 조절할 필요가 있다. Ti과 흡의 반응과정, 그리고 생성되는 Ti 표면산화피막을 유지하는 방법에 대해서는 향후 추가적인 연구가 진행될 예정이다.

#### 참 고 문 헌

[1] Ye-Kun Lee, Thomas J. O'Keefe, "Evaluating and Monitoring Nucleation and Growth in Copper Foil", JOM, Vol. 54, No. 4, p. 37, 2002  
 [2] J.L.Delplancke, M.Sun, T.J. O'Keefe, R., "Production of Thin Copper Foils on Microporous Titanium Oxide Substrates", Hydrometallurgy, Vol. 24, p. 179, 1990  
 [3] Ye-Kun Lee, Thomas J. O'Keefe, "연구보고서", LG전선, 2001  
 [4] C.E. Yates, "Electrodeposited copper foil for printed circuits", 1990  
 [5] A. Dutra, T. O'Keefe, "Copper nucleation on titanium for thin film application", J. Appl. Electrochem., No. 29, p. 1217, 1999  
 [6] M. Sun, T. O'Keefe, Metal. Trans. B. "The effect of additives on the nucleation and growth of copper onto stainless steel cathodes", Vol. 23, No. 10, p. 591, 1992  
 [7] T. J. O'KEEFE, L. R. HURST, "The effect of antimony, chloride ion, and glue on copper electrorefining", J. Appl. Electrochem., Vol. 8, p. 109, 1978  
 [8] T. B. Vaughan, H. J. Pick, "The Structure of Electrodeposited copper: The Nucleation of copper electrodeposits on copper substrates", Electrochimica Acta, Vol. 2, No. 1, p. 179, 1960  
 [9] E.J. Kelly, "Electrochemical Behavior of Titanium", Section 5, p.319, 1982  
 [10] J.E.G. Gonzalez, J.C. Mirza-Rosca, "Study of

corrosion behavior of Titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications", Electrochemical Chemistry, Vol. 471, p. 109, 1999

[11] D.A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", Macmillan Publishing co., p. 107, 1992  
 [12] C. Gabrielli, "Identification of Electrochemical Process by Frequency Response Analysis", Solartron Instrumental Group, p. 3, 1980

### 저 자 소 개



#### 조 차 제(趙 漢 濟)

1974년 5월 13일생. 1996년 인하대학교 금속공학과 졸업. 1998년 동 대학원 금속공학과 졸업(석사). 현재 LG전선연구소 주임연구원  
 Tel : 031-450-8309, Fax : 031-450-8268  
 E-mail : jcyjmyself@dari.cable.lg.co.kr



#### 최 창 희(崔 滄 熙)

1968년 10월 2일생. 1991년 포항공대 재료금속공학과 졸업. 1993년 서울대학교 금속공학과 졸업(석사). 1996년 동대학원 금속공학과 졸업(박사). 1997년~1998년 독일 아헨공대 연구원. 현재 LG전선연구소 전임연구원  
 Tel : 031-450-8304, Fax : 031-450-8268  
 E-mail : cable@dari.cable.lg.co.kr



#### 김 상 검(金 尙 謙)

1968년 2월 10일생. 1991년 연세대학교 금속공학과 졸업. 2000년 서울대학교 금속공학과 졸업(석사). 현재 LG전선연구소 전임연구원  
 Tel : 031-450-8305, Fax : 031-450-8268  
 E-mail : skkim@dari.cable.lg.co.kr



#### 박 대 희(朴 大 熙)

1954년 11월 10일 생. 1979년 한양대학교 전기공학과 졸업. 1983년 동 대학원 전기자공학과 졸업(석사). 1989년 일본 오사카대학교 대학원 졸업(공학). 1979년~1991년 LG전선연구소 선임연구원. 1999년~2000년 미국 미시시피 주립대학교 교환교수. 현재 원광대학교 전기전자 및 정보공학부 교수.  
 Tel : 063-850-6349, Fax : 063-857-6890  
 E-mail : parkdh@wonkwang.ac.kr