



Sulfate 용액을 이용하여 전기도금 한 FCCL용 Cu 필름의 특성에 미치는 전류밀도와 pH의 영향

신동율, 박덕용, 구본급*

한밭대학교 신소재공학부

Effect of Current Density and Solution pH on Properties of Electrodeposited Cu Thin Films from Sulfate Baths for FCCL Applications

Dong-Yul Shin, Doek-Yong Park, Bon-Keup Koo*

Division of Advanced Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

(Received March 22, 2009 ; revised August 3, 2009 ; accepted August 30, 2009)

Abstract

Nanocrystalline Cu thin films for FCCL were electrodeposited from sulfate baths to investigate systematically the influences of current density, solution pH on current efficiency, residual stress, surface morphology, and microstructure of thin Cu films. Current efficiencies were measured to be approximately 100%, irrespective of the applied current density and solution pH. But these influenced residual stress, surface morphology, XRD pattern, and grain size of electrodeposited Cu thin film. The residual stress decreased with decreasing the surface roughness, but increased with increasing the fcc(111) peak strength of XRD patterns.

Keywords: FCCL, Electrodeposition, Current density, pH, Sulfate bath, Residual stress

1. 서 론

전자부품의 핵심사업 분야인 모바일 통신기기, 평판 디스플레이, 반도체 등의 분야에서 다층 기판 및 패키징 관련 기술은 핵심요소기술로서 최근 그 중요성이 나날이 높아지고 있다. LCD, PDP, OLED, 휴대폰, 디지털카메라, 노트북 등으로 대표되는 차세대 전자제품은 후대의 편리성, 소형화, 박형화 및 경량화의 기능을 충족시키는 “소비자 밀착 친숙형”으로 그 흐름이 변화하고 있다. 이와 같은 고객의 수요에 부응하기 위하여, 보다 유연하고 표현이 자유로운 flexible 소재를 사용하여 얇고 가벼운 디스플레이의 개발이 필요하게 되었다. 이러한 경향에 따라 최근 국내·외 전자부품 관련 기업들은 기존의 딱딱하고 무거운 소재를 플라스틱이나 고분자 화합물 필름, 얇은 금속판 등으로 대체하여 연성이

있고(flexible), 가벼운 제품들을 개발하고 있다. 대표적인 차세대 연성소재로서 연성디스플레이, 연성 태양전지, 연성인쇄회로기판(Flexible Printed Circuit Board, 이하 FPCB) 등이 있다.

소형화, 경량화, 박형화 및 고기능화 등의 특징을 갖고 있는 오늘날의 전자제품에 사용되는 인쇄회로기판(PCB)도 연성인 경향에 맞추어 기존의 딱딱(rigid)한 소재로부터 보다 고부가가치의 rigid+flexible 소재 혹은 all flexible 형태의 소재로 개발이 진행되고 있다. 특히 가볍고, 굴곡성이 뛰어난 module 간을 접속하는 배선용 컨넥터, 액정모니터 구동용 IC실장 chip on flex(COF)나 반도체실장(PBGA, TAB, CSP) 등으로 사용되고 있는 FPCB의 시장은 매년 7%의 고성장을 지속하고 있다. 전 세계 FPCB 수요는 컴퓨터 및 주변기기가 전체 수요의 약 55%, 휴대폰이 약 26%, 디지털 카메라 및 디지털캠코더 같은 오디오/비디오가 약 10%를 점유하고 있으며, 전자기기의 소형화 및 고기능화

*Corresponding author. E-mail : koobk@hanbat.ac.kr

에 따라 고밀도 FPC 및 다층 rigid-flexible 기판에 대한 수요가 지속적으로 증가하고 있다.

FPCB의 원재료로 사용되고 있는 FCCL은 LCD/PDP/OLED 구동용 IC 패키지 필름의 핵심소재로서, FCCL에 회로패턴을 형성한 후, 액정 디바이스 IC를 패키징화하여 LCD패널과 FPCB 회로 부품 상호간의 전기적인 신호를 연결해 주는 역할을 한다. FCCL은 유전체인 폴리이미드(polyimide : PI) 층, 에폭시나 아크릴로 이루어진 접착제 층 및 회로가 형성되는 동박층의 세 부분으로 구성되어 있는 3층 FCCL과, PI 층과 동박층이 접착제 없이 구성되어 있는 2층 FCCL의 두가지로 구분된다. 2층 FCCL은 주로 LCD, OLED에 적용되는 COF 용으로 사용되고, 3층 FCCL은 PDP에 적용되는 TAB이나 휴대폰에 주로 사용된다. 최근에는 2층 FCCL(casting 방식)도 휴대폰에 적용되고 있다. 2층 FCCL은 다시 스퍼터링 방식, 캐스팅방식, 라미네이션(lamination) 방식으로 구분할 수 있으며, LCD 패널에는 스퍼터링 방식이, 휴대폰이나 기타 제품에는 캐스팅방식이 적용되고 있다. LCD 패널 업체들은 가격 경쟁력 확보를 위해서 캐스팅방식의 FCCL을 적용하고자 많은 노력을 기울이고 있으나, 파인피치(fine pitch)를 설계하기가 어렵고 수율이 안정적이지 못해 스퍼터링 방식의 FCCL을 적용하고 있으며, 이러한 추세는 당분간 변함이 없을 것으로 보인다. 왜냐하면 대형 LCD TV를 생산하기 위해서는 가격경쟁력 확보 차원에서 LDI(LCD drive IC)수를 줄여야 하고 이를 위해서는 회로선 폭을 25 μm 이하로 줄여야 하는 난제가 남아 있는데 이에 적합한 방식이 바로 스퍼터링방식의 FCCL이기 때문이다. 스퍼터링방식의 FCCL 제조 방법은 유전체인 PI층 위에 스퍼터링법을 이용하여 seed layer를 형성하고, 그 위에 전기도금공정을 이용하여 Cu를 증착하게 된다. 이러한 FCCL은 Cu층의 두께를 2~30 μm 까지 자유롭게 조절할 수 있기 때문에, 넓은 적용범위 뿐만 아니라 미세회로의 구현이 가능하여 차기 flexible display의 구동을 위한 소재로 적용이 크게 확대될 것으로 전망되고 있다¹⁾.

PI에 Cu필름을 증착시키는 방법으로는 CVD(chemical vapor deposition), PVD(physical vapor deposition), 무전해도금, 전기도금 등의 방법이 있다. 이 중 CVD는 균일한 막을 증착시킬 수 있지만, 공정 온도가 높고, 증착속도가 느린 단점이 있다. 스퍼터링에 의한 Cu 증착은 공정이 간단하고 비교적 균일한 필름을 빠른 속도로 증착시킬 수 있는 방법이지만, 원천적으로 step-coverage가 나쁘고 hole filling이 되지 않는 단점이 있다. 또한 무전해 도금

의 경우는 CVD와 마찬가지로 증착속도가 느리고, 필름에 많은 void를 형성시키는 문제점이 있다. 상기 언급한 방법들에 비해, 전기도금 공정은 낮은 증착온도, 두께 조절의 용이, 낮은 제조비용, 빠른 증착속도, 복잡한 형상의 물체에 증착 가능성 등의 많은 장점을 가지고 있다. 이러한 장점을 바탕으로 전기도금공정은 최근에 IC chip, 자기기록매체, FCCL 등의 다양한 분야에 사용되고 있다.

본 연구에서는 차세대 flexible 소재에 다양하게 사용되고 있는 FCCL 제조에 사용되는 Cu를 전기도금공정을 이용하여 제조하였으며, 제조된 Cu 필름의 잔류응력, 표면 형상, 미세구조 및 전기화학적 특성을 전류밀도, 도금용액 pH 변화에 따라 체계적으로 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

전기도금공정을 이용하여 FCCL 제조용 Cu필름을 제조하기 위하여 본 실험에 사용된 Cu 전기도금용액의 조성 및 도금조건들을 표 1에 나타내었다. 본 실험에서 사용된 실험장치의 모식도는 본 그룹에 의해 이미 제출된 논문에 나타내어져 있다²⁾. 본 실험에 사용된 도금용액은 1급 시약을 사용하여 제조하였으며, 각각의 시약을 소수 셋째 자리까지 측정되는 전자저울로 칭량한 후 de-ionized water에 용해하여 혼합시켰다. 도금용액 중 금속구리이온(Cu^{2+}) 공급원으로는 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였으며, supporting electrolyte로서 H_2SO_4 를 사용하였다. pH 조절을 위해 NaOH 또는 H_2SO_4 를 사용하였다. 양극으로는 금속 Cu판이 사용되었다. 도금된 Cu의 잔류응력(residual stress)을 측정하기 위하여, 일정한 도금 표면적(7.74 cm^2)을 갖는 copper test strip(PN 1194, Specialty Testing & Development Co.)을 음극으로 사용하였다²⁾. 이 copper test strip은 도금된 Cu의 잔류응력을 측정하기 위하여 두 개의 다리로 구성되어 있으며, 각각 다리의 한쪽 면은 폴리머로 라미네이션하지 않았고, 다른 한쪽 면은 도금되는 것을 방지하기 위하여 폴리머로 라미네이션을 하였

Table 1. Composition of sulfate bath and experimental conditions

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	1 M
H_2SO_4	0.7 M
Current density	5~100 $\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$
pH	0.34~4.0
Temperature	Room temp.
Agitation	No stirring

다. 도금 전, 음극으로 사용된 copper test strip을 에탄올로 3분 동안 탈지하였고, 산화 스케일을 제거하기 위하여 2분 동안 10 vol.% H₂SO₄에서 산세하였으며, 초순수를 이용하여 수세하였다. 전기도금은 도금용액을 전기도금 과정 중에 교반하지 않았으며, 상온에서 실시하였다. 음극전류 효율은 전기도금 실험 전과 후에 측정된 무게 차이로부터 계산되었다²⁾. 본 실험에 사용된 current source로는 EG&G PAR Potentiostat/Galvanostat Model 263A를 사용하였다.

Sulfate 전기도금용액으로부터 전기도금 시 전류 밀도 변화에 따른 영향을 알아보기 위해, CuSO₄ · 5H₂O를 1 M, H₂SO₄를 0.7 M, 도금용액 pH를 0.34, 도금시간을 1000 sec의 조건으로 일정하게 유지한 상태에서, 전류밀도를 5~100 mA · cm⁻²로 변화시켜 도금을 실시하였다. 도금용액 pH 변화에 따른 영향을 알아보기 위해, CuSO₄ · 5H₂O를 1 M, H₂SO₄를 0.7 M, 전류밀도를 20 mA · cm⁻², 도금시간을 1000 sec의 조건으로 일정하게 유지한 상태에서, 도금용액 pH를 0.34~4.0으로 변화시켜 도금을 실시하였다.

표 1의 조건들에 따라 얻어진 전기도금 된 Cu 필름의 응력을 측정하였으며, 표면 형상을 관찰하기 위해 SEM(scanning electron microscope, Model JSM-6300, JEOL Ltd.)을 사용하였다. 또한 전기도금 된 Cu 필름의 미세조직을 분석하기 위하여 XRD(X-ray diffractometer, Model D/MAX 2500H, RIKAKU)를 사용하였다. XRD 분석 조건은 0.03. 증가 속도, 1초의 dwell time, 30~100°의 2θ 범위에서 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 전류밀도변화에 따른 도금 특성의 변화

Sulfate 전기도금 용액에서 전기도금 시 전류 밀도의 변화가 Cu 필름의 도금 특성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 전류밀도를 5 mA · cm⁻²에서 100 mA · cm⁻²까지 변화를 주었으며, 전류 밀도 이외의 다른 전기도금 조건들의 경우 1 M Cu²⁺ 이온 농도, 0.7 M H₂SO₄ 농도, pH는 0.34, 도금시간은 1000 sec, 상온, 무교반 조건으로 일정하게 고정시켰다. Sulfate 도금용액으로부터의 전기도금 된 Cu에서 전류밀도변화에 따른 전류효율 변화를 그림 1(a)에 나타내었다. Sulfate 도금용액으로부터 전기도금 된 Cu의 경우, 모든 전류밀도에서 거의 100%의 효율을 나타낸다고 보고되어 있다³⁾. 본 실험 결과 역시 모든 조건에서 약 100%의 전류효율을 나타내었고, 이러한 결과는 기존에 보고된 실험결과

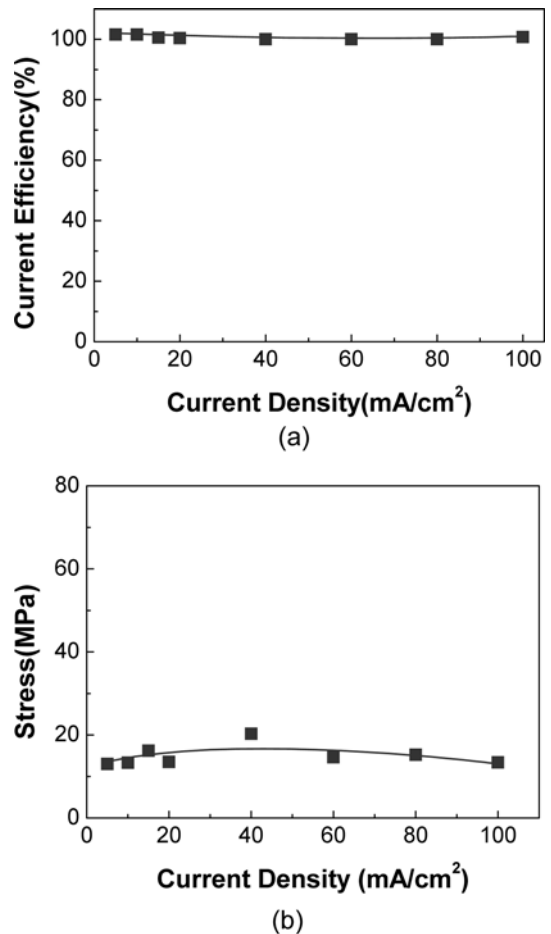


Fig. 1. Current efficiency and residual stress of electrodeposited Cu film according to current density: (a) current efficiency, (b) residual stress.

들과³⁾ 잘 일치한다. 본 실험 및 기존에 보고된 sulfate 도금용액에서 전기도금 된 Cu의 높은 전류 효율은 도금용액 중의 높은 Cu²⁺ 이온 농도에 기인한다. 상업적으로 이용되는 일반적인 sulfate 도금용액에서 Cu²⁺ 이온 농도는 일반적으로 200-250 g · liter⁻¹로서³⁾, 이는 약 0.8~1 M(CuSO₄ · 5H₂O의 formula weight가 249.68 g이므로)의 Cu²⁺ 이온농도에 해당한다. 이렇게 높은 Cu²⁺이온 농도에서는 전기도금 시 음극에 환원되는 Cu²⁺ 이온의 공급이 항상 원활하기 때문에 100%에 가까운 전류효율을 얻을 수 있다. 따라서 도금용액 중 Cu²⁺이온 농도를 1 M로 할 경우, 전류밀도는 전류효율에 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

Sulfate 도금용액으로부터 전기도금 된 Cu필름에서 전류밀도 변화에 따른 잔류응력 값의 변화를 그림 1(b)에 나타내었다. 본 연구에서 측정된 잔류응력 값은 약 15 MPa 정도로 나타났으며 모든 조건에서 tensile stress mode를 나타냈다. 40 mA · cm⁻²의 전류밀도에서 가장 높은 20 MPa의 잔류응력을

나타냈으나, 전류밀도의 변화가 Cu 필름의 잔류응력 값에 그다지 영향을 미치지 않음을 관찰할 수 있다. Lamb 등은 전기도금 된 Cu의 경우 compressive 혹은 tensile stress mode를 나타내며, 높은 인장 잔류응력을 나타내는 Cu electrodeposit의 경우 $-4.2 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ (-41 MPa)로부터 압축응력인 경우 $5.5 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ (54 MPa)의 값을 갖는다고 보고하였다⁴⁻⁶. 한편 매끄러운 표면을 갖는 Cu electrodeposit의 경우 $2.0 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-2}$ (20 MPa)의 잔류응력을 나타낸다고 보고하였다. 또한 1.1 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 및 0.75 M H_2SO_4 를 포함하는 sulfate 도금용액으로부터 상온, $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 전류밀도에서 전기도금 된 Cu(도금두께: $500 \mu\text{m}$)의 잔류응력 값이 3,100 psi(21 MPa)를 나타낸다고 보고하였다. 이는 본 연구에서 측정된 20 MPa (도금두께: 약 $15 \mu\text{m}$)의 잔류응력 값과 잘 일치함을 알 수 있다.

Sulfate 도금용액에서 전류밀도의 변화에 따른 Cu 필름의 표면형상 변화를 그림 2에 나타내었다. 모든 조건에서 표면이 거친 상태의 무광택 granule 형태의 필름이 형성되며, 전류밀도가 증가할수록 granule 크기가 커짐을 관찰할 수 있다. Sulfate 도금용액으로부터 전기도금 된 Cu에서 전류밀도의 변화가 결정립 크기에 미치는 영향을 표 2에 나타내었다. 모든 실험조건에서 Cu 필름의 결정립 크기는 40 nm 의 나노크기로 계산되었다. 모든 실험 조건에서 관찰되는 fcc(111)의 XRD 회절 peak로부터

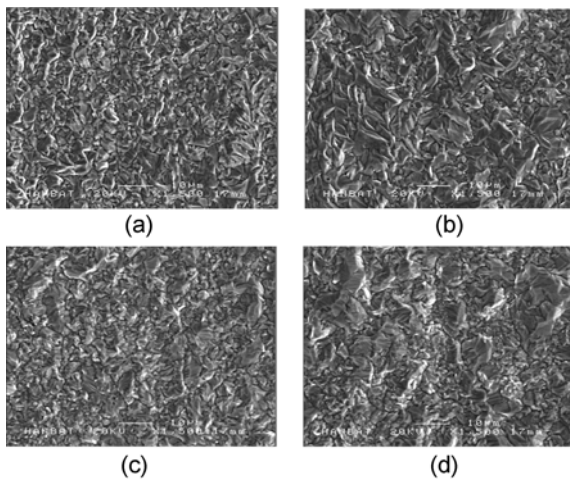


Fig. 2. Surface morphologies of Cu film with various current density: (a) $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, (b) $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, (c) $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, (d) $80 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Table 2. The grain size of film with various current densities

Current density ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)	5	10	15	20	40	60	80	100
Grain size (nm)	40	44	42	45	39	39	37	38

Scherrer formula를 이용하여 계산하였다. 또한 다른 fcc peak들로부터 계산된 결정립 크기도 유사한 값을 갖는 것으로 계산되었다. 결정립의 크기는 전류밀도의 증가에 따라 약간 감소하는 경향은 있으나, 전체적으로 전류밀도의 변화가 전기도금 된 Cu 결정립 크기에 그다지 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. Sulfate 혹은 fluoborate 도금용액으로부터 전기도금 된 Cu의 경우 전류밀도의 증가는 음극 polarization의 증가를 초래하며, 이로 인해 음극에서는 Cu^{2+} 이온이 더욱 더 고갈되고 sulfate 이온 농도가 더욱 증가된다고 하였다³. DeNora 등은⁷⁻¹⁰ 전기도금 된 Cu에서 전류밀도를 증가시키면 결정립 크기가 미세화 된다고 보고하였고, 특히 Butts 등은¹⁰ 전류밀도를 10에서 $70 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 로 증가시키면 결정립 크기가 약 1/3 정도 줄어든다고 보고하였다. 그러나 본 실험에서는 전류밀도의 증가에 따라 결정립 크기의 감소가 관찰되었지만, 결정립 크기의 감소 정도는 약 1/10로서 그다지 크지 않은 것으로 관찰되었다.

그림 3에 전류밀도의 변화에 따른 XRD pattern을 나타내었다. Sulfate 도금용액에서 전기도금 된 Cu 필름의 경우, (111), (200), (220), (311) 면을 갖는 fcc(face-centered cubic) 격자구조의 peak들이 관찰되었다. 그림 3에 있는 Cu test strip(PN 1194, Specialty Testing & Development Co.)으로 된 substrate의 peak들과 비교해 보면, 전류밀도가 $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 로부터 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 까지 낮은 경우, substrate와 동일한 2θ 값[fcc(200)]에서 최대 강도의 peak가 관찰된다. 그러나 $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 이상의 전류밀도에서는 전류밀도가 증가함에 따라 fcc(220) peak의 강도가 증가함을 관찰할 수 있다. 이는 전류밀도가 증가함에 따라 전기도금 된 Cu의 성장방향이 fcc(200)로부터 fcc(220)의 우선방향(preferred

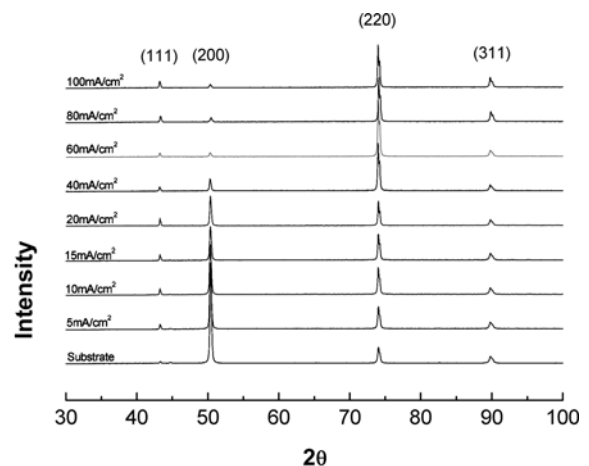


Fig. 3. XRD patterns of film with various current densities.

orientation)으로 변화하고 있음을 나타낸다. 전기도금 된 필름에서 이러한 특정한 우선방향으로의 성장은 전기도금 된 다른 CoNiP¹¹⁾ 합금에서도 보고되고 있으나, 이에 대한 명확한 기구는 보고되지 않고 있다. Cuthbertson¹²⁾ 등은 sulfate 도금용액으로부터 전기도금 된 Cu 필름은 15 mA·cm⁻² 이하의 전류밀도에서는 fcc 구조를 가지며, random한 방향을 갖는다고 보고하였다. 한편 Wood 등은¹³⁾ substrate로 사용된 금속의 결정 방향이 전기도금 공정에 의해 성장되는 필름의 XRD pattern에 영향을 미치며, substrate의 결정 방향과 유사한 성장 방향을 갖는다고 보고하였다. 그러나 본 연구에서는 전류밀도가 낮은 경우 대체로 substrate의 peak들과 동일한 결정 방향에서 전기도금 된 Cu 필름의 peak들이 나타났으나, 전류밀도가 증가함에 따라 전기도금 된 Cu의 성장방향이 substrate의 결정 방향과는 무관한 방향으로 성장됨이 관찰되었다. 즉 전류밀도가 증가함에 따라 fcc(200) peak는 감소하는 경향을, fcc(220) peak는 성장하는 경향을 관찰할 수 있다. 따라서 전류밀도가 큰 경우 전기도금으로 성장된 Cu 필름은 fcc(220) 면으로 주로 성장하는 것으로 판단된다. 이는 전기도금 시 전류밀도가 적은 경우, 필름의 성장 속도가 느리기 때문에 substrate의 영향을 많이 받아 substrate의 결정방향과 일치하지만, 전류밀도가 큰 경우 필름의 성장 속도가 상대적으로 빨라 substrate의 영향을 덜 받는다고 판단된다. 그러나 이에 대한 명확한 설명을 하기 위해서는 이에 대해 보다 체계적이고 많은 연구가 필요하다고 판단된다.

3.2 pH 변화에 따른 도금 특성의 변화

Sulfate 전기도금 용액에서 전기도금 시 pH 변화가 Cu 필름 특성에 미치는 영향을 관찰하기 위하여, pH를 0.34로부터 4.0까지 변화시켰다. 본 연구에서 pH 0.34는 도금용액을 제조하였을 때의 pH이며, pH 4.0 이상에서는 도금용액이 불안정하게 되어 침전물이 발생하므로 pH 변화 구간을 0.34로부터 4.0까지로 정하였다. pH 이외의 다른 조건들은 Cu²⁺ 이온 농도는 1 M, H₂SO₄ 농도는 0.7 M, 전류밀도는 20 mA·cm⁻², 상온, 무교반, 도금시간은 1000 sec(도금두께 : 약 7.5 μm)로 고정하여 실시하였다.

Sulfate 도금용액으로부터의 전기도금 시 도금용액 pH 변화에 따른 Cu 필름의 전류효율을 그림 4(a)에 나타내었다. pH 0.34로부터 pH 4.0까지 모든 조건에서 약 100%의 전류효율을 나타내었으며, pH의 변화는 전류효율에 거의 영향을 미치지 않았

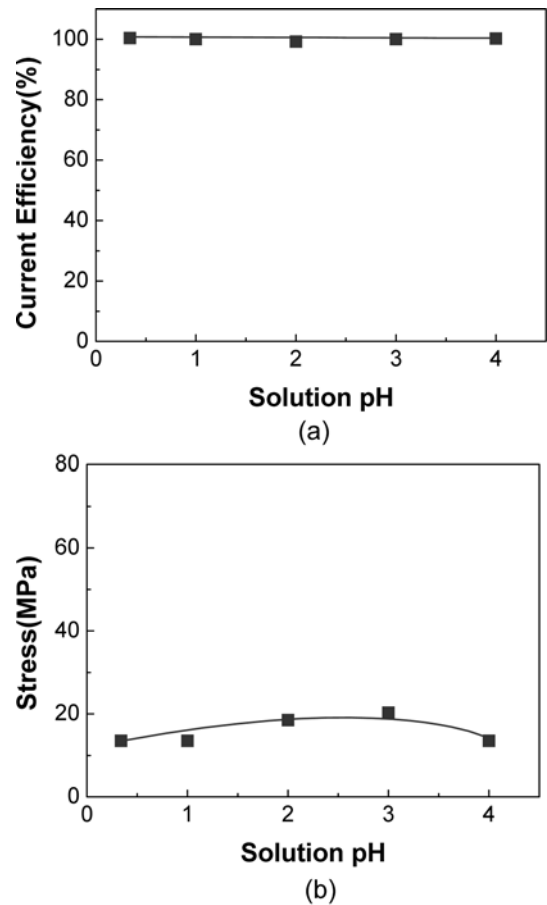


Fig. 4. As a function of pH of solution, the current efficiency and residual stress.

음을 관찰할 수 있다.

Sulfate와 fluoborate 도금용액에서 대부분의 낮은 전류밀도(15 mA·cm⁻²)로부터 높은 전류밀도(210 mA·cm⁻²)까지 거의 100%의 전류효율을 얻을 수 있다고 보고되어 있다³⁾. 본 연구의 결과는 이미 보고된 다른 논문의 전류효율에 대한 결과와 잘 일치하고 있다. 이는 상업적으로 많이 쓰이는 sulfate 및 fluoborate 도금용액에서 사용하는 Cu²⁺ 이온농도는 약 1 M로서, 전류밀도 변화 때와 마찬가지로 도금용액 내에 충분히 존재하기 때문에 pH가 전류효율에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 판단된다.

Sulfate 도금용액으로부터의 전기도금 시 pH 변화에 따른 Cu 필름의 잔류응력변화를 그림 4(b)에 나타내었다. 측정된 잔류응력은 13 MPa에서 20 MPa의 범위로서, 모두 tensile stress mode를 나타냈다. 도금용액의 pH가 3.0일 때 가장 높은 20 MPa의 잔류응력을 나타냈다. 전기도금 Cu에서 도금용액의 pH 변화가 잔류응력 값에 미치는 영향은 보고되지 않았다. 그러나 본 연구에서는 가장 작은 잔류응력 값(pH 1.0 이하에서 13 MPa)을 나타낼 때와 가장 높은 잔류응력 값(pH 3에서 20 MPa)을 나타낼 때

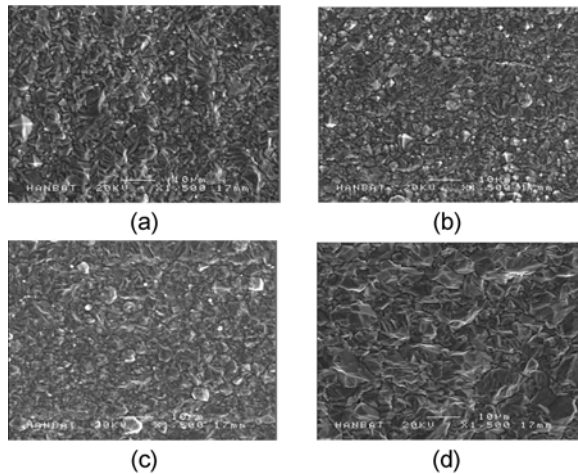


Fig. 5. Surface morphologies of Cu film with various pH: (a) pH 1.0, (b) pH 2.0, (c) pH 3.0, (d) pH 4.0.

를 서로 비교해보면 약 50% 정도의 잔류응력 값의 증가를 나타내므로 도금용액의 pH가 잔류응력에 미치는 영향을 무시하기는 어렵다고 판단된다.

Sulfate 도금용액으로부터 전기도금 시 pH 변화에 따른 Cu 필름의 표면형상 변화를 그림 5에 나타내었다. pH 3.0의 경우, 다른 pH에서 제조된 Cu 필름에 비해 가장 smooth한 표면을 갖고 있음을 관찰할 수 있다. 일반적으로 전기도금 공정으로 제조된 Cu의 기계적인 특성에 영향을 미치는 인자들로써 도금용액 성분, 전류밀도, 도금온도, 불순물, 첨가제 등이 제시되고 있다³⁾. 그러나 본 연구에서 관찰된 바에 의하면 표면 형상 역시 잔류응력에 영향을 미칠 가능성이 있다고 판단된다. 즉 제조된 도금용액의 pH인 0.34로부터 3.0까지 증가시킴에 따라 표면형상이 점진적으로 smooth해지는 것을 확인하였고, pH 4.0에서는 다시 rough한 표면으로 바뀌며 잔류응력이 다소 감소됨이 관찰되었다. 또한 pH 4.0에서는 잔류응력 변화 외에 특히 pin-hole이 많이 발생하는 특징을 관찰할 수 있었다.

도금용액의 pH변화에 따른 Cu 필름의 XRD pattern 변화를 그림 6에 나타내었다. Substrate로 사용된 Cu test strip의 peak와 sulfate 전기도금 용액으로부터 전기도금된 Cu 필름의 peak들이 나오는 각도가 서로 일치하고 있음[fcc(111), fcc(200), fcc(220), fcc(311)]을 관찰할 수 있다. 단지 전기도금된 Cu 필름의 경우, substrate과 비교하여 fcc(111) peak에서 약간의 강도변화 만이 관찰되었다. 이는 pH 변화가 전기도금된 Cu 필름의 XRD pattern에 미치는 영향을 관찰하기 위해, 필름 성장속도가 상대적으로 느린 $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 낮은 전류밀도를 본 연구에서 사용하였기 때문이라 판단된다. 즉 전류밀도의 변화에 따른 XRD pattern변화 결과

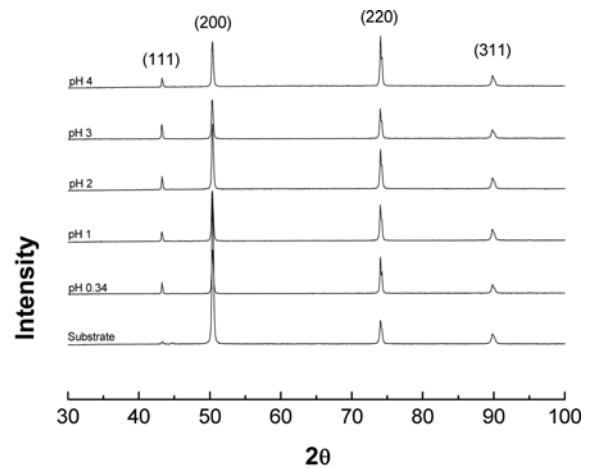


Fig. 6. XRD patterns of with various pH of solution.

Table 3. The grain size of film with various pH of solutions

pH	0.34	1.0	2.0	3.0	4.0
Grain size (nm)	36	40	42	41	40

그림 6에서 관찰된 바와 같이, 전기도금된 Cu 필름의 성장방향은 전류밀도가 낮아 느린 필름성장조건(전류밀도: $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 이하)에서는 필름의 결정성장 방향이 substrate의 결정방향에 강하게 영향을 받는다. 그러나 전류밀도가 상대적으로 높은 빠른 필름성장속도(전류밀도: $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 이상)에서는 substrate의 결정방향이 전기도금된 Cu의 결정성장 방향에 거의 영향을 미치지 못한다. 따라서 전류밀도의 변화에 비해 도금용액의 pH의 변화는 전기도금된 Cu의 결정성장방향에 거의 영향을 미치지 못한다고 결론지을 수 있다. 표 3에 pH 변화에 따른 결정립 크기 변화를 fcc(111) 면의 XRD peak들로부터 계산하여 나타냈으며, 결정립의 크기는 약 40 nm임을 알 수 있었다.

4. 결 론

Sulfate 도금용액으로부터 전기도금공정에 의해 제조된 Cu 필름에서 전류밀도, 도금용액 pH의 변화에 따른 전류효율, 잔류응력, 표면형상, XRD pattern의 변화에 대한 연구를 수행하여, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. Sulfate 도금용액으로 전기도금 시 전류효율은 모든 조건에서는 100%의 전류효율을 나타내었다. 잔류응력은 모든 조건에서 tensile stress mode를 나타냈고, $40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 전류밀도에서 가장 높은 20 MPa의 잔류응력을 나타내었다. XRD 분석 결과로부터 모든 조건에서 fcc(111), fcc(200), fcc(220), fcc(311) peak들이 관찰되었고,

전류밀도, 도금용액 pH의 변화에 따라 fcc(111) 및 fcc(220) peak 강도가 증가하였다. Sulfate 도금 용액으로부터 전기도금 된 Cu 필름의 잔류응력은 표면형상 및 XRD pattern과 연관이 있는 것으로 판단되며, 표면형상이 smooth 할수록 그리고 fcc(111) peak의 잔류응력이 강도가 증가할수록 증가하는 것으로 판단된다.

참고문헌

1. D. H. Lee, *Polymer (Korea)*, 11 (1987) 206.
2. D.-Y. Park, K. S. Park, J. M. Ko, D.-H. Cho, S. H. Lim, W. Y. Kim, B. Y. Yoo, N. V. Myung, *J. Electrochem. Soc.*, 153(12) (2006) C814.
3. M. Schlesinger, M. Paunovic, *Modern Electroplating*, 4th ed., John Wiley & Sons, Inc., 2000, pp.63-103.
4. V. A. Lamb, C. E. Johnson, D. R. Valentine, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 291C.
5. V. A. Lamb, C. E. Johnson, D. R. Valentine, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 341C.
6. V. A. Lamb, C. E. Johnson, D. R. Valentine, *J. Electrochem. Soc.*, 117 (1970) 381C.
7. V. DeNora, *Met. Ital.*, 31 (1939) 607; *Chem. Abstr.*, 35 (1940) 5797.
8. L. L. Shreir, J. W. Smith, *J. Electrochem. Soc.*, 99 (1952) 64.
9. L. L. Shreir, J. W. Smith, *J. Electrochem. Soc.*, 99 (1952) 450.
10. A. Butts, V. DeNora, *Trans. Electrochem. Soc.*, 79 (1941) 163.
11. D.-Y. Park, N. V. Myung, M. Schwartz, K. Nobe, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 2893.
12. J. W. Cuthbertson, *Trans. Electrochem. Soc.*, 77 (1940) 157.
13. W. A. Wood, *Proc. Phys. Soc. (London)*, 43 (1931) 138.