

레이저에 의한 폴리머상의 무전해 도금 시드 형성 메커니즘 연구

Study on the Formation Mechanism of Electroless Plating Seeds on Polymer by Laser

백병만^{1,2}, 이재훈^{1,✉}, 신동식¹, 이건설³
Byoung Man Paik^{1,2}, Jae Hoon Lee^{1,✉}, Dong Sig Shin¹ and Kun Sang Lee³

1 한국기계연구원 광응용기계연구실 (Department of Laser & Electron Beam Application, KIMM)

2 국민대학교 자동차공학전문대학원 (Graduate School of Automotive Engineering, Kookmin Univ)

3 국민대학교 기계시스템공학부 (School of Mechanical Engineering, Kookmin Univ.)

✉ Corresponding author: jaholee@kimm.re.kr, Tel: 042-868-7471

Manuscript received: 2011.5.2 / Revised: 2011.9.4 / Accepted: 2011.9.22

The LDS(Laser Direct Structuring) is one of the new direct writing methods to fabricate conductive patterns by energy beam. It uses thermoplastic polymers with an additive compound that serves as plating seed after the activation by laser. The advantages of LDS include the miniaturization of electrical components, design flexibility, and a reduced number of production steps. The purpose of this study is to investigate the fundamental mechanism for LDS and the characteristics of conductive patterns by laser parameters. These results were studied by SEM, EDX, and XPS analysis. We have used a 20W pulse-modulated fiber laser and copper electroless plating to fabricate conductive patterns on polymer. The result showed that electroless copper plating seed caused the laser cracking of additive compound. In particular, the additive compound contained in copper metal oxides atoms will be changed to copper metal elements. Also, the characteristics of conductive patterns were dependent on laser parameter, especially laser fluence.

Key Words: Laser Direct Structuring (레이저 직접 성형법), Laser (레이저), Conductive Pattern (전도성 패턴), Electroless Copper Plating (무전해 구리도금), Pulsed Fiber Laser (펄스 화이버 레이저)

1. 서론

산업의 발달로 오늘날 반도체 산업과 전기·전자산업의 제품생산 특징은 제품의 짧은 수명주기와 함께 높은 신뢰성을 가지는 다기능화된 소형제품을 요구한다. 이러한 산업의 요구를 만족시키기 위해서는 모든 전기·전자산업 제품의 주요 부품을 구성하는 인쇄회로 기판(PCB: printed circuit board)의 제조방법이 중요시 되고 있다. 그러나 기존의 전통적인 인쇄회로 기판 제조 공정은 2 차원 중심

으로 증착(deposition)과 식각(etching)을 이용한 리소그래피 방법을 이용하여 전도성 패턴(conductive pattern)을 형성한다. 이러한 방법은 현재 요구되는 목적을 이루기에는 기술적인 한계를 가지고 있어 새로운 대체 공정들이 끊임없이 연구 개발되며 상용화 되고 있다.¹⁻³

오늘날 새롭게 연구되고 있는 직접 묘화법(Direct Writing)은 기존의 증착과 식각 공정을 생략하고 전도성 패턴을 형성할 수 있는 제조공법 중 하나이다. Fig. 1 은 직접 묘화법과 기존의 PCB 제조

공정과 비교한 것이다. 직접 묘화법은 제조공정이 전통적 PCB 제조방법 보다 간단하며, 폴리머, 세라믹, 금속 등 다양한 재료 위에 전도성 패턴을 직접 형성할 수 있다. 전도성 패턴이 형성된 재료는 제품으로 직접 사용될 수 있어 제품 개발 및 생산 시 높은 유연성을 가지고 있다.

직접 묘화법은 재료에 전도성 패턴을 형성시키는 방법에 따라 크게 액적(droplet), 팁(tip), 에너지빔(energy beam) 등으로 분류된다.³ 그러나 이러한 방법들은 전도성 패턴 형성 시간이 많이 소요되고, 패턴을 생산하기 위한 고가의 부가장비가 필요하기 때문에 아직 직접 PCB 제조에 바로 적용하기는 어려운 실정이다.

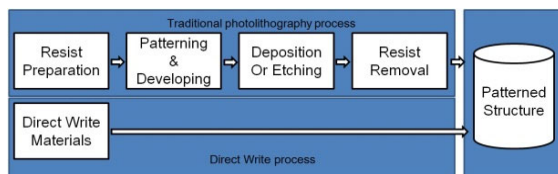


Fig. 1 Schematic comparison between traditional PCB and direct writing process



Fig.2 Application of laser direct structuring⁴

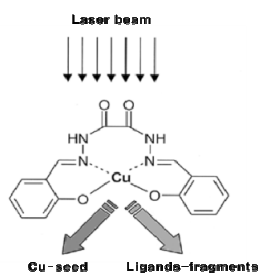


Fig. 3 Principle of laser direct structuring mechanism⁵

Laser Direct Structuring (LDS)는 기존의 에너지빔을 이용한 직접 묘화법으로 전도성 패턴을 직접 레이저를 이용하여 형성한다. 이 방법은 전도성

패턴 형성 시간을 단축시킬 수 있을 뿐만 아니라, 3 차원 패턴형성이 용이하여 직접 제조현장에서 사용할 수 있는 방법으로 현재 부각되고 있는 공법이다.

LDS 는 레이저와 반응하는 첨가제(additive)를 열가소성수지(thermoplastic)에 첨가하여 사출 성형(injection molding)된 제품을 이용한다. 사출 성형된 제품 표면에 레이저를 이용하여 선택적으로 원하는 패턴(pattern) 형상을 가공한 후 무전해 도금(electroless plating)을 이용하여 회로를 형성한다. LDS 는 현재 정보통신, 자동차, 의료, 마이크로 패키징, 보안 산업 등에서 적용하고 있다. Fig. 2 는 자동차 산업에서의 대표적인 예로 자동차 운전대에 삽입되는 회로를 LDS 공법으로 적용한 것으로 현재 폭스바겐사에서 사용 중이다.⁴

현재까지 알려진 LDS 메커니즘(mechanism)은 Fig. 3 과 같이 폴리머 속에 포함되어 있는 유기금속화합물(organometallic compound)이 레이저와 반응하는 첨가제로 사용되고 있으며, 레이저 에너지에 의해 유기금속화합물이 분해되어 무전해 도금 시 도금 촉매(catalyst)로 전환된다고 알려져 있다.⁵⁻⁸ 그러나 폴리머에 포함되어 있는 첨가제의 종류, 즉 유기금속화합물의 종류 및 조사되는 레이저 에너지에 따른 도금 촉매 형성 원리 등을 정확히 표현하고 있지 않다. 이러한 결과는 다양한 소재 및 적용분야의 제약과 LDS 공법 적용 가격 상승을 유발하고 있다.

따라서 본 논문에서는 LDS 의 활성화를 위해 레이저를 이용한 폴리머상의 전도성 패턴 형성 메커니즘을 규명하였다.

형성 메커니즘의 가장 중요한 부분은 폴리머에 첨가되어 있는 첨가제와 주입되는 레이저 에너지와의 상호작용 관계에 의한 도금 촉매 생성 원리다. 도금 촉매는 무전해 도금시 중요한 인자이므로 본 논문에서는 촉매를 무전해 도금 시드(seed)로 정의하였고, LDS 용 폴리머를 통하여 레이저 공정 변수 변화에 따른 도금 시드 형성 과정을 알아 보았다.

2. 실험 재료 및 장치

메커니즘 분석을 위해 사용된 폴리머 소재는 PBT(poly (butylene terephthalate)/PET(poly (methyl methacrylate))에 glass fiber 및 첨가제가 포함되어 있는 LDS 용 폴리머를 사용하였다.

본 실험에 앞서 상용화 되어 있는 LDS 용 폴리머에 포함되어 있는 첨가제의 종류를 EDX (energy dispersive x-ray spectrometer)를 이용하여 확인하였다.

EDX 분석 결과 폴리머를 구성하고 있는 탄소(C)와 산소(O)가 약 70%로 나타났으며, 그 외에 마그네슘(Mg), 실리콘(Si), 칼슘(Ca), 크롬(Cr), 철(Fe), 구리(Cu) 등의 금속 성분들이 검출되었다. 일반적으로 폴리머는 탄화수소(hydrocarbon)으로 이루어져 있으며 이를 구성하는 주요 원소는 탄소(C), 수소(H) 그리고 산소(O)이다. 따라서, 탄소와 산소를 제외한 금속원소(마그네슘, 실리콘, 칼슘, 크롬, 철)들은 레이저와의 반응을 위해 첨가된 첨가제임을 예측할 수 있다. 금속원소 중 마그네슘, 실리콘 그리고 칼슘등은 폴리머 강도 증가나 증량 목적으로 일반적으로 사용하는 충전제(filler)인 탈크($3MgO_4SiOH_2O$)와 탄산칼슘($CaCO_3$)에 속하는 성분으로 도금 시드 역할을 할 수 있는 금속 원소들은 크롬, 철 그리고 구리 임을 예측할 수 있다.

폴리머 가공을 위해 레이저 선정 시 가장 중요한 요인은 재료에 대한 레이저 빔의 흡수성이다. 일반적으로 레이저 가공에서는 재료의 레이저 흡수율이 높은 레이저 파장(wavelengths)을 사용한다. 그러나 LDS 공정에서는 레이저가 직접 폴리머를 가공하는 것이 아니라 폴리머에 첨가되어 있는 첨가제의 반응을 유도하기 때문에 Fig. 4 와 같이 폴리머는 투과하나 첨가제와 반응하여 분자간 연결고리만을 끊어 도금 시드를 형성 시킬 수 있는 근적외선영역의 1064nm 파장을 가지는 pulsed fiber 레이저(IPG, YLPM-20, 펄스폭 100ns)를 적용하였다.⁹ 또한, 고속으로 다양하고 복잡한 패턴을 생성하기 위해 PC 제어기반의 스캐너 미러(scanner mirror, SCANLab.)와 30 μm 의 스폿 사이즈(spot size)를 가지는 초점 렌즈를 사용하였고 가공속도는 1m/s로 하였다.

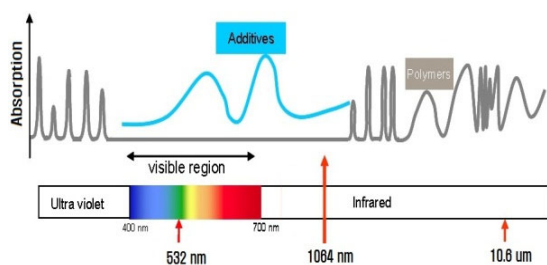


Fig. 4 Light absorption of polymers and laser wavelengths⁹

Table 1 Composition of electroless copper formulations

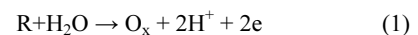
Reagents	Contents
CuSO ₄	15 g/L
EDTA	35 g/L
HCHO	10 g/L
NaOH	pH 12.6
2.2dipyridyl	10 mg/L

레이저 패터닝과 전도성 패턴 형성을 위해 60 \times 45 \times 3mm의 판재 형상으로 사출 성형하여 사용하였다. 레이저 패터닝 후 전도성을 부여하기 위해 Table 1 과 같은 조성을 가지는 무전해 동도금(electroless copper plating)액을 사용하였으며 도금조건은 70 $^{\circ}C$, 20 분으로 고정하여 도금을 진행하였다.

본 논문에서는 크롬, 철 그리고 구리의 금속원소들과 레이저 에너지와의 반응을 중심으로 분석하여 결과를 도출하였다. 분석 방법으로는 주사전자현미경(SEM)과 에너지 분산형 X 선 분광기(EDX)를 이용하여 레이저 패터닝 전·후의 금속 원소와 이들의 분포를 관찰하였으며, X 선 광전자 스펙트럼(XPS)를 이용하여 화학 결합 상태를 확인하였다.

3. 도금 시드 형성 메커니즘 분석

무전해 도금의 원리는 식(1)과 (2)와 같이 환원제(R: reducing agent)의 산화반응으로 방출되는 전자를 금속이온(M^{2+} : metal ion)이 받아들여 환원하면서 도금할 소재 위에 금속(M^0)이 석출된다. 도금 초기 원하는 소재 위에 금속을 석출하기 위해서는 전처리 과정을 통해 부여된 촉매(catalyst)를 통해 형성된다.¹⁰



이렇게 생성된 금속은 자신이 촉매 역할을 하는 자기촉매(autocatalytic) 작용에 의해 석출반응을 지속한다. 따라서 무전해 도금을 위해서는 초기 촉매 생성이 중요함을 알 수 있다. 일반적인 비철 금속(nonmetal)에서의 촉매 부여는 Pd-Sn 중합액을 이용하여 소재 위에 Pd 촉매를 생성하나 LDS 는

이러한 공정 없이 레이저 조사 후 바로 흑매인 도금 시드 생성이 가능하다.

도금 시드 형성 메커니즘 규명을 위하여 레이저 조사 전 LDS 용 폴리머 속에 도금 시드 형성에 영향을 미치는 크롬, 철 그리고 구리의 분포를 알기 위해 EDX mapping 을 실시하였다. EDX mapping 은 X 선 분광기를 이용하여 표면 성분을 분석 후 지정한 색을 통하여 분포 형태를 나타낸다. 실험 결과 Fig. 5 에 나타난 것처럼 크롬(blue-green), 철(red) 그리고 구리(green)의 금속원소들은 탄소와 산소와는 다르게 골고루 퍼져 있는 것이 아니라 일부 뭉쳐있는 현상이 나타났다. 이러한 결과를 실제 SEM 이미지에 일치시켜 보면 금속원소들이 뭉쳐져 하나의 입자로 보이는 부분이 관찰되었다. 이러한 현상은 폴리머 내에서 금속원소들은 단독으로 존재하기 어렵기 때문에 금속산화물(metal oxide)형태의 안정된 상태로 존재하기 때문이다. 따라서 소재에 포함된 레이저 반응 첨가제는 크롬, 철 그리고 구리가 산소와 결합되어 있는 금속산화물임을 알 수 있다.

3.1 레이저 공정변수에 따른 도금 시드 형성

펄스 레이저에서의 중요한 레이저 공정변수는 레이저 평균출력(average power), 펄스 반복율(repetitions rate), 펄스 폭(pulse duration)이다. 이러한 변수들의 조합은 레이저의 fluence ($F: J/cm^2$)와 irradiance ($I: W/cm^2$)로 나타낼 수 있다. 여기서, $F (J/cm^2)$ 는 단위면적당 주입되는 펄스당 에너지이며 $I (W/cm^2)$ 는 단위면적당 주입되는 에너지 밀도이다.

실험은 레이저 공정변수 변화에 따른 전도성 패턴 형성 유무를 확인하여 도금 시드가 형성되는 레이저 fluence 와 irradiance 의 임계값(threshold)을 확인하였다. 실험 결과 F_{th} (fluence threshold) = $0.509 J/cm^2$, I_{th} (irradiance threshold) = $2.54 \times 10^6 W/cm^2$ 로, 임계값(threshold) 이상에서는 레이저 패턴링 후 무전해 도금 진행 시 전도성 패턴이 형성되었다.

Fig. 6 은 레이저 패턴링 후 전도성 패턴 형성을 나타낸 것으로 임계값 이하의 레이저 에너지가 주입되었을 경우 Fig. 6(a)와 같이 무전해 도금이 이루어지지 않았다. 반면 Fig. 6(b)에서는 임계값 이상의 레이저 주입 시 형성된 전도성 패턴을 보여 주고 있다.

실험결과를 분석하기 위해 레이저 fluence 변화에 따른 크롬, 철 그리고 구리의 함량 및 분포를 EDX mapping 을 통하여 확인하였다.

확인 결과, 임계값 이하의 레이저 fluence ($F_{th}: 0.255J/cm^2$)에서는 Fig. 7(a)에 나타난 것처럼 크롬, 철 그리고 구리의 금속산화물이 집중되어 있다. 이러한 경우는 Fig. 6(a)처럼 도금 시드가 형성되어 있지 않아 전도성 패턴이 형성되는 Fig. 7(b)의 경우 집중되어 있던 금속산화물의 입자 크기가 작아지며 골고루 분포됨을 알 수 있었다. 이것은 도금 시드 형성 물질로 예상되는 금속산화물이 폴리머

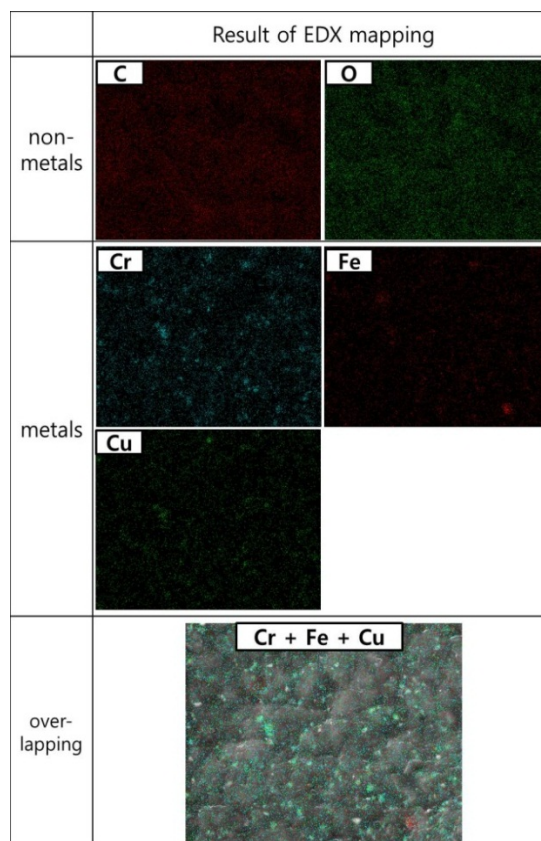


Fig. 5 Analysis result of EDX mapping according to polymer surface before laser patterning

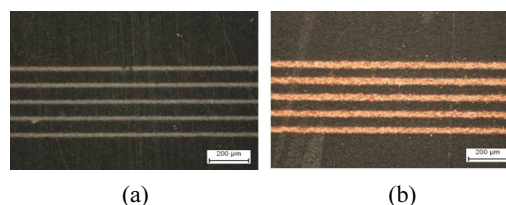


Fig. 6 The formation of conductive pattern according to laser fluence and irradiance; (a) no conductive pattern formation, (b) conductive pattern formation

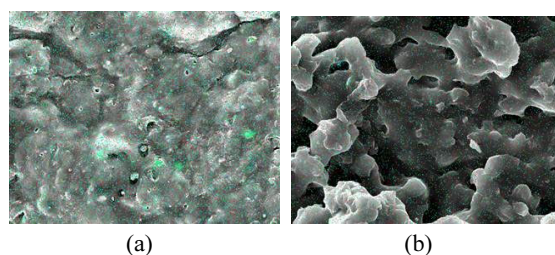


Fig. 7 The dispersion of metal element (Cr; blue-green, Fe; red, Cu; green) according to laser fluence; (a) 0.255 J/cm², (b) 2.546 J/cm²

상에 존재하다가 임계값 이상의 레이저 에너지에 의해 금속과 산소가 완전히 분리되어 도금 시드 역할을 하는 금속원소로 전환되는 것이다.

레이저 가공 표면은 Fig. 7 처럼 에너지가 증가함에 따라 어블레이션(ablation)이 발생하여 표면 거칠기(surface roughness)가 증가하였다. 이러한 결과는 무전해 도금시 전처리 작업 중 하나인 에칭(etching)공정을 생략시킬 수 있다. 무전해 도금공정에서의 에칭 공정은 표면에 미세한 요철을 형성시켜서 갈고리 효과(anchoring effect)를 유발시키는 공정으로 도금의 밀착성을 향상시키고 또한, 도금될 재료의 표면에 친수성을 부여하여 도금 품질을 향상시키는 역할을 한다.¹⁰

금속원소들 중 도금 시드 생성에 중요 역할을 하는 원소를 확인하기 위해 레이저 fluence 증가에 따른 각 원소들의 함량변화를 분석하였다. 일반적으로 폴리머는 일정 온도이상에서 열분해를 통하여 약한 화학결합이 끊어져 유실되는 반응이 일어난다. 탄소, 수소 그리고 산소의 조합으로 이루어진 폴리머가 열원에 의해 분해되면 물(H₂O), 이산화탄소(CO₂) 그리고 탄소가 발생된다.¹¹ 따라서 Fig. 8(a)처럼 레이저 fluence 가 증가할수록 탄소와 산소의 양이 증가하며 크롬, 철 그리고 구리의 함량은 감소하게 된다. 그러나 순수 크롬, 철 그리고 구리만을 비교했을 경우 Fig. 8(b)와 같이 임계값을 기준으로 변화하였다. 구리의 경우 최고 28% 증가하였으나 크롬의 경우 31% 감소하였으며 철의 5% 미만의 변화를 보였다. 만약 함량이 감소한 크롬과 철이 도금 시드 역할을 하는 금속원소이면 함량이 높은 임계값 이하 영역에서도 무전해 도금이 가능해야 한다. 따라서 무전해 도금 시 구리가 도금 시드의 역할을 하는 가장 중요한 성분임을 알 수 있다.

레이저에 의해 생성된 도금 시드가 무전해 도금 시 역할을 하는지를 확인하기 위해 도금시간

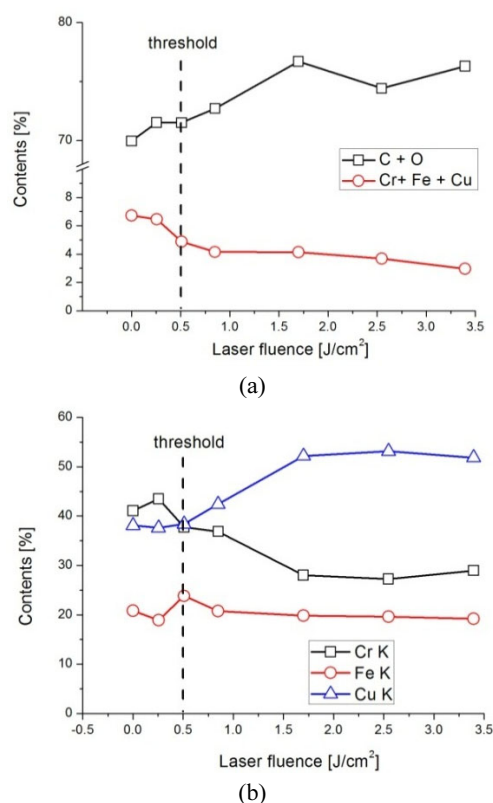


Fig. 8 Changes in the elements content according to the laser fluence; (a) all elements, (b) Cr, Fe and Cu elements

변화에 따른 도금 진행 과정을 관찰하였다. 레이저 fluence 는 2.546J/cm² 이었으며 무전해 동 도금 진행시간을 변화하며 광학 현미경과 SEM 을 이용하여 관찰하였다.

초기 도금 진행은 Fig. 9(a)처럼 시드가 넓게 분포되어 있는 곳을 중심으로 구리 금속이 석출되기 시작하였으며 Fig. 9(b) 처럼 시간이 지남에 따라 자기 촉매 작용에 의해 구리가 계속 증착됨을 알 수 있었다. 이러한 결과는 레이저 조사에 의해 형성된 구리가 실제 무전해 도금의 시드임을 확인시켜 주었다.

3.2 XPS 분석

앞 절에서 사용한 EDX mapping 분석은 폴리머에 속에 있는 금속성분의 종류는 알 수 있으나, 첨가제로 포함된 금속산화물과 레이저에 의해 변형된 금속원소를 정확히 구분할 수 없다. 따라서, Cu peak 에 대하여 금속산화물과 순수한 금속임을 증명할 수 있는 XPS 분석을 수행하였다.

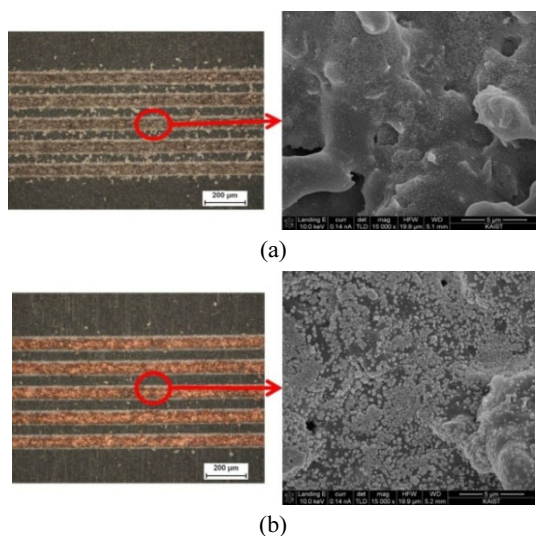


Fig. 9 Conductive pattern formation according to the plating time; (a) plating time= 2min, (b) plating time= 5min

분석기기는 Mg 을 X-ray source 로 가진 VG Scientific ESCA Lab. 2000 를 이용하였다. 분석은 Table 2 와 같이 전도성 패턴을 형성할 수 있는 F_{th} (fluence threshold)를 기준으로 3 가지 가공조건으로 레이저 패터닝을 하였다.

분석결과 Fig. 10(a)와 같이 3 가지 레이저 가공 조건 모두 비슷한 유형의 그래프를 가졌으나 도금 시드 역할을 하는 구리(Cu 2p) 영역(925~ 965eV)의 바인딩 에너지(binding energy) XPS 분석 결과 Fig. 10(b)와 같이 레이저 가공조건 0.255 J/cm²(시편 2) 과 2.546 J/cm²(시편 3)에서 peak 가 검출되었다.

Peak 분석을 위해 커브 피팅(curve fitting)을 실시 하였다. Fig. 11 은 커브 피팅 결과를 나타낸 것으로 시편 2 [Fig. 10(a)]에서는 952.7 eV (CuO 2P1/2) 와 933.8 eV (CuO 2P3/2)의 peak 과 시편 3 [Fig. 10(b)] 에서는 953.8 eV (CuO 2P1/2) 와 933.0 eV (Cu 2P3/2) peak 이 검출되었다.

이러한 결과는 폴리머 속에 포함된 크롬, 철, 구리 계 금속산화물들은 레이저 에너지와 반응하여 산화물 형태에서 금속으로 변경됨을 알 수 있다. 이 중 구리원소는 금속산화물의 형태인 CuO 에서 Cu 로 변경되어 도금 시드로 전환되었다. 실험결과 레이저 fluence 가 임계값 이상 주입되면 산소가 완벽히 제거 되어 금속으로 전환되고 그렇지 못한 경우는 계속 산소가 존재하는 산화물 형태로 폴리머 표면 위에 존재한다.

Table 2 Processing conditions of XPS analysis specimen

No	Processing conditions
Specimen 1	-
Specimen 2	0.255 J/cm ²
Specimen 3	2.546 J/cm ²

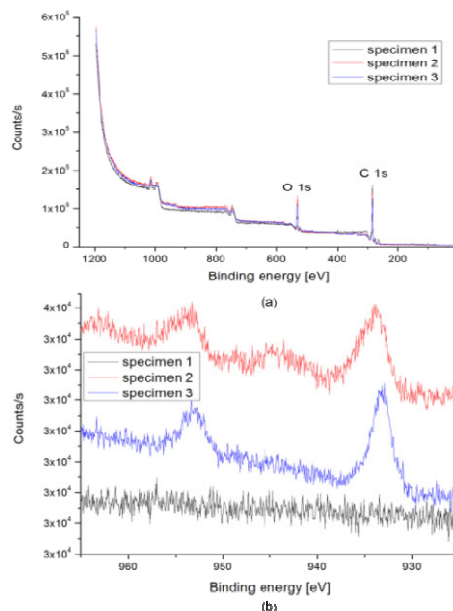


Fig. 10 Changes in the content of elements according to the laser fluence; (a) all elements, (b) Cr, Fe and Cu elements

4. 결론

본 논문은 LDS 공법에 대한 도금 시드 형성에 관한 메커니즘을 연구하였다. 레이저 반응에 의해 도금 시드 형성에 관여되는 물질은 폴리머 내에 금속산화물의 형태로 존재한다. 이러한 금속산화물은 레이저와 반응하여 금속원소로 전환되었다. 현재까지 알려져 있는 금속산화물은 크롬, 철 그리고 구리가 혼합되어 있으며, 이 중 무전해 도금 시드 촉매활성도가 가장 좋은 구리가 도금 시드로 형성됨을 알 수 있었다. 또한, 레이저 fluence 와 Irradiance 는 금속산화물을 금속과 산소로 분리시키는 가장 큰 인자로 F_{th} (fluence threshold) = 0.509 J/cm², I_{th} (irradiance threshold) = 2.54×10^6 W/cm² 이하에서는 폴리머내에 금속산화물 형태로 계속 존재하여 도금 시드가 형성되지 못하므로 전도성 패턴이 형성되지 않음을 확인하였다.

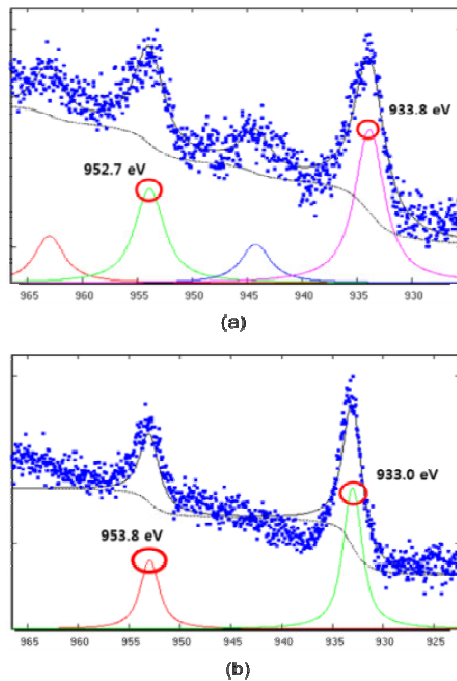


Fig. 11 Curve fitting of XPS Cu pattern analysis; (a) specimen 2, (b) specimen 3

후 기

본 연구는 지식경제부의 산업핵심기술 개발 사업인 “레이저를 이용한 고정밀 전극형성 패터닝 장비개발” 과제의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Lee, J. H. and Shon, H. K., “Ultrafast laser micromachining technology,” J. of KSPE, Vol. 27, No. 2, pp. 7-12, 2010.
2. Lee, J. H., Shon, H. K., Kim, J. G. and Shin, D. S., “Advanced laser micromachining technology,” J. of KSPE, Vol. 23, No. 1, pp. 13-22, 2006.
3. Hon, K. K. B., Li, L. and Hutchings, I. M., “Direct writing technology—Advances and developments,” CIRP Annals - Manufacturing Technology, Vol. 57, No. 2, pp. 601-620, 2008.
4. LPKF Laser & Electronics AG, <http://www.lpkf.com>
5. Naundorf, G. and Wissbrock, H., “A fundamentally new mechanism for additive metallization of polymeric substrates in ultra-fine line technology

illustrated for 3D-MIDs,” Galvanotechnik D-88348, Vol. 91, pp. 2449-2451, 2000.

6. Huske, M., Kickelhain, J., Muller, J. and Eber, G., “Laser supported activation and additive metallization of thermoplastic for 3D-MIDs,” Proceeding of the 3rd LANE, 2001.
7. Leneke, T., Hirsch, S. and Schmidt, B., “A multilayer process for fine-pitch assemblies on molded interconnect devices (MIDs),” Circuit World, Vol. 35, No. 2, pp. 23-29, 2009.
8. Islam, A., “Two component micro injection moulding for moulded interconnect devices,” Mechanical Engineering, Ph.D. Thesis, Technical University of Denmark, pp. 153-191, 2008.
9. EVONIK Industries, <http://www.evonik.com>
10. Lee, H. R., “Surface engineering,” Hyungseul, pp. 139-163, 1997.
11. Ahn, D. W., Bak, B. G., Kim, D. E. and Kim, D. S., “Analysis of polymer carbonization using lasers and its applications for LCD manufacturing process,” J. of KSPE, Vol. 27, No. 6, pp. 24-31, 2010.