

전기도금법을 이용한 FCCL용 구리박막 제조시 레벨러의 영향 연구

강인석¹ · 구연수² · 이재호^{1,†}

¹홍익대학교 신소재공학과, ²광양보건대학 제철금속과

The Effects of Levelers on Electroplating of Thin Copper Foil for FCCL

In-Seok Kang¹, Yeon-Soo Koo² and Jae-Ho Lee^{1,†}

¹Dept. of Materials Science and Engineering, Hongik University 72-1 Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-791, Korea

²Dept. of Manufacture and Metallurgical Engineering, Gwangyang Health College Gwangyang-eup,
Gwangyang-si, Jeonnam 545-703, Korea

(2012년 6월 13일 접수: 2012년 6월 26일 수정: 2012년 6월 28일 게재확정)

초 록: 최근에 전자 산업 분야에서 장치의 고용량을 구현 하기 위해 구동 drive IC의 선폭은 좁아지고 집적도는 증가하고 있다. 이러한 반도체, 전자 산업 분야의 초소형화, 고밀도화에 따라 FCCL(Flexible Copper Clad Laminate)의 표면 품질이 더욱 중요해 지고 있다. FCCL의 표면 결함으로는 돌기, 스크래치, 덴트 등이 있다. 특히 돌기가 표면에 존재할 경우 후속 공정에서 쇼트와 같은 불량률 유발할 수 있으며, 제품의 품질 저하를 야기시킬 수 있다. 하지만 표면에 돌기가 존재한다 하더라도, 전해액의 레벨링 특성이 우수하다면 돌기의 성장을 막을 수 있다. 평탄하고, 결함이 없는 도금 표면을 얻기 위해서는 첨가제의 역할이 필수적이다. 평탄한 구리 표면을 형성하기 위해서 stock solution에 가속제, 억제제, 레벨러를 첨가하였다. 레벨러를 첨가하는 이유는 평탄한 표면을 얻고, 돌기의 형성을 억제하기 위함이다. 구리도금 표면 형상을 향상시키기 위한 레벨러로는 SO(Safranin O), MV(Methylene Violet), AB(Alcian Blue), JGB(Janus Green B), DB(Diazine Black) and PVP(Polyvinyl Pyrrolidone)가 사용되었다. 도금 첨가제와 도금 조건의 변화를 통해 도금시레벨링 특성을 향상시키고, 레벨링 특성 측정을 위해 니켈 인공돌기를 제작 한 후 레벨링 특성을 측정하였다.

Abstract: In recent days, the wire width of IC is narrowed and the degree of integration of IC is increased to obtain the higher capacity of the devices in electronic industry. And then the surface quality of FCCL(Flexible Copper Clad Laminate) became increasingly important. Surface defects on FCCL are bump, scratch, dent and so on. In particular, bumps cause low reliability of the products. Even though there are bumps on the surface, if leveling characteristic of plating solution is good, it does not develop significant bump. In this study, the leveling characteristics of additives are investigated. The objective of study is to improve the leveling characteristic and reduce the surface step through additives and plating conditions. The additives in the electrodeposition bath are critical to obtain flat surface and free of defects. In order to form flat copper surface, accelerator, suppressor and leveler are added to the stock solution. The reason for the addition of leveler is planarization surface and inhibition of the formation of micro-bump. Levelers (SO(Safranin O), MV(Methylene Violet), AB(Alcian Blue), JGB(Janus Green B), DB(Diazine Black) and PVP(Polyvinyl Pyrrolidone) are used in copper plating solution to enhance the morphology of electroplated copper. In this study, the nucleation and growth behavior of copper with variation of additives are studied. The leveling characteristics are analyzed on artificially fabricated Ni bumps.

Keywords: Coperelectroplating, FCCL, Leveler, Reflectance, Surface roughness

1. 서 론

COF(Chip On Film)란 반도체 칩을 얇은 필름 형태의 인쇄회로기판(PCB)에 장착하는 방식으로, 회로가 새겨진 polyimide(PI) film 위에 이방도전성 필름이나 솔더범프 등을 이용해 칩을 실장 하는 기술로, 칩·모듈의 소형화가 가능하고 소재가 유연해 접거나 말 수 있다는 점에서 각광받기 시작했다. 휴대폰, 노트북, PDA 등의 휴대용 전자제품들의 소형화로 인해 반도체 소자들의 미세화, 고

밀도화가 요구되며 패드의 미세화가 계속 진행되고 있으며 COF의 회로간의 간격이 점점 좁아지는 추세로 바뀌고 있다.¹⁾

FCCL(Flexible Copper Clad Laminate)은 COF 필름의 기지로 사용되며 10 μm 두께의 얇은 절연 필름 위에 동박을 붙인 회로기판을 말한다. FCCL은 경성회로와는 달리 구부릴 수 있고 움직이는 회로를 구성할 수 있으며 3차원 회로구성 및 고밀도 배선을 형성할 수 있어 컴퓨터 및 주변기기, 통신장비, 의료장비, 항공우주용 전자장비

[†]Corresponding author

E-mail: jhlee@hongik.ac.kr

등에 널리 사용되고 있다. 이러한 FCCL의 기지 필름은 산, 염기의 화학적 환경에 대한 저항성이 크고, 고온에서도 사용이 가능하며, 낮은 유전상수, 큰 연성 등의 장점을 갖는 PI film이 널리 사용되고 있다. PI film 위에 구리 막을 형성 시키는 방법으로는 electroplating, casting, laminating 방법이 있다. 이 중 electroplating 법은 casting, laminating 법과는 달리 도금에 쓰이는 전해액의 조성을 조절하거나 전극에서의 반응속도, 전류인가 시간, 첨가제 등을 조절함으로써 결정립의 크기 및 도금층의 물성 조절이 용이하다. 또한 결정 성장속도가 빠르며, 화학적 반응이 비교적 간단하고 취급이 쉬우며 양호한 막질을 얻을 수 있으므로 유지보수 비용도 매우 낮은 장점을 가지고 있다. Electroplating법을 이용하여 구리 박막 제조시 표면 형상과 구조 및 전기적 특성은 음극 전압, 전류밀도, 첨가제, 전해액의 조성 등과 같은 다양한 도금 변수에 영향을 받는다.²⁾ 본 연구에서는 구리 박막 전기도금 시 전류밀도, 교반속도, 온도 등의 조건을 고정하고 레벨러를 달리하여 도금층의 표면 형상과 첨가제의 특성의 대하여 평가 하였다.

2. 실험방법

Electroplating법으로는 고분자 수지인 PI film 위에 직접 구리를 전착할 수 없기 때문에 먼저 전도성 씨앗층을 형성하여 주어야 한다. 구리 200 nm가 스퍼터링 처리가 된 polyimide film 위에 spincoating, softbaking, lithography, exposure, develop의 순으로 인공돌기 제작을 위한 PR mold를 형성 하였다.

인공돌기를 제작하기 위해 니켈도금욕을 사용하였다. 용액의 조성은 황산니켈 1 M, 염화니켈 0.2 M, 보릭산 0.5 M의 일반적인 니켈 도금조성에 도금의 속도와 균일한 도금층을 생성하기 위해 첨가제로서 saccharine 5.5 mM 과 2-butyne-1,4-diol 2.5 mM을 사용하였다. 이에 추가적으로 도금 되는 표면의 전류밀도를 일정하게 주기 위하여 PI film을 실린더형 회전전극에 붙여 회전시키며 도금을 진행하였다. 전류밀도는 30 mA/cm² 이고, 도금 온도는 50°C이다. 도금은 4분간 진행하여 4 μm 정도를 올린 후 stripper 용액을 사용하여 남아 있는 PR을 제거하여 니켈 인공돌기를 제작하였다. 실제 돌기는 기지층의 요철층 위에 생성 되므로 구리를 니켈위에 얇게 도금하였다. 구리를 얇게 도금하는 이유는 레벨링 특성을 보기 위해 도금하는 구리와 니켈이 직접 접촉시 발생할 수 있는 영향을 제거하기 위함이다. 니켈층 위에 얇게 구리도금을 하기 위한 용액으로는 황산구리 0.5 M, 황산 1 M을 사용하였고, 표면 특성 향상을 위해 젤라틴 0.04 g/L를 첨가하였다.^{3,4)} 전류밀도는 40 mA/cm²이고, 도금온도는 30°C에서 2분간 진행하였다. 레벨러의 특성을 알아보기 위하여 여러 조성의 전해액을 제조 하였다. 우선 기본이 되는 stock 용액은 황산구리 0.25 M, 황산 1 M의 조성을 가지는 용액이었으며, 여기에 유기첨가제를 종류별로 첨가하였다.

Table 1. Chemical Compositions of Ni bath

Chemical Compounds	Concentration
Nickel sulfate	1 M
Nickel chloride	0.2 M
Boric acid	0.5 M
Saccharine	0.0055 M
2-butyne-1,4-diol	0.0025 M

Table 2. Chemical Compositions of Cu bath

Chemical Compounds	Concentration
Copper sulfate	0.25 M
Sulfuric acid	1 M
Cl ⁻	0.17 g/l
SPS	10 ppm
PEG	200 ppm
PVP	10 ppm
MV, DB, SO, AB, JGB	20 ppm

가속제로는 SPS 10 ppm, 억제제로는 PEG 200 ppm, 억제제의 흡착을 돕는 Cl⁻ 이온원으로는 염화구리 0.17 g/L, 레벨러로는 PVP 10 ppm, MV, DB, SO, AB, JGB 20 ppm을 사용하였다.⁵⁻⁷⁾ Table 1, 2는 도금시 사용된 용액의 조성이다. Fig. 1은 레벨링 특성 평가를 위한 실험 순서를 나타내었다. 도금된 표면의 형상을 확인 하기 위해 SEM, 표면 반사도, 표면 거칠기를 측정 하였고 첨가제의 효과를 확인 하기 위해 potentiostat/galvanostat (EG&G273A)을 이용한 전기화학적 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

첨가제들의 전기화학적 효과를 확인하기 위해 galvanostatic 분석을 실시하였다. 전류밀도를 50 mA/cm²로 고정하고 시간에 따른 전압 변화를 Fig. 2에 나타냈다. 구리

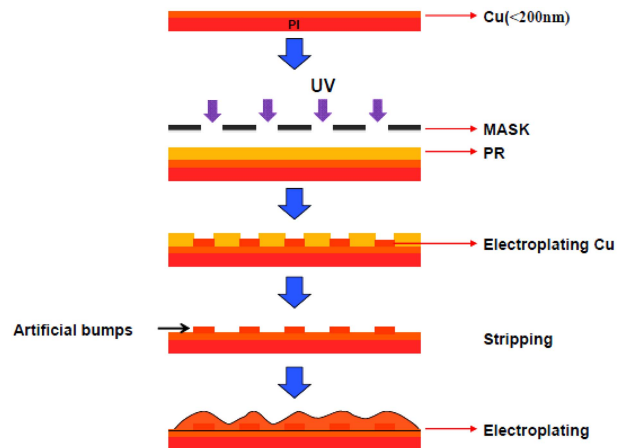


Fig. 1. Experimental schematics of measuring leveling characteristics with artificial bumps.

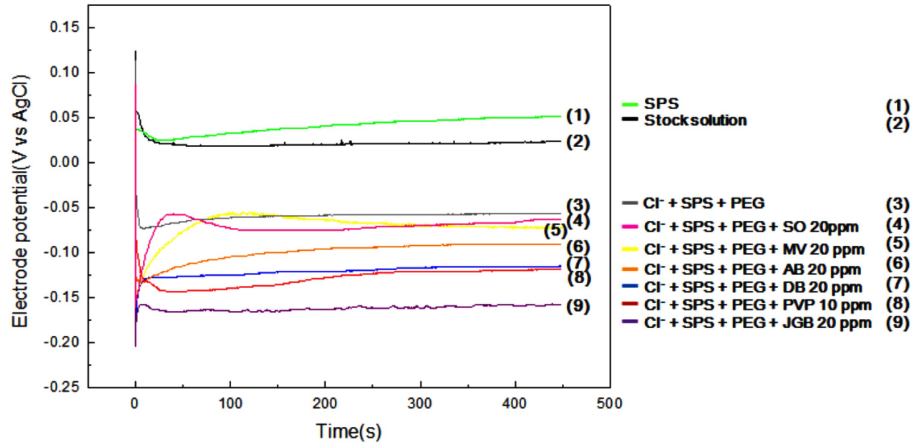


Fig. 2. Galvanostatic plots of electrolytes containing various levels.

도금시 가속제 역할을 하는 SPS, 억제제 역할을 하는 PEG와 레벨러 역할을 하는 SO, MV, AB, DB, JGB, PVP를 복합 첨가한 경우 stock 용액 조건에 비해 전압이 음으로 증가하였다.⁸⁾ 이는 동일한 전류를 인가하기 위한 과전압 (overpotential)이 더 크게 필요한 것을 의미하며, 도금 속도 측면에서 볼 때 구리의 전착속도가 떨어지는 것을 의미한다. 또한 시간이 지나도 지속적인 도금 억제 효과가 있음을 확인 할 수 있었다. JGB를 레벨러로 사용하였을 때, 도금 억제 효과가 가장 크고, 레벨러로서의 역할이 뛰어난 것을 확인 할 수 있었다. 반면 가속제로 사용된 SPS를 첨가한 경우에는 전해액 전위의 상승이 일어났다. 이는 SPS가 금속의 환원 반응을 도와 가속효과를 낸다는 것을 의미한다.

첨가제 종류 변화에 따른 도금 표면의 변화는 Fig. 3에서 확인 할 수 있었다. Stock 용액의 경우 결정립이 매우 크고 불균일한 것을 확인 할 수 있었다. 가속제인 SPS, 억

제제인 PEG를 첨가 했을 때도 표면 특성이 크게 향상 되지 않음을 확인 할 수 있었다. 그러나 레벨러를 첨가 했을 때 도금 표면의 결정립의 크기가 작아지고, 균일해지고, 표면이 매끈해 진 것을 확인 할 수 있었다. 이는 가속제와 억제제와 레벨러의 상호 반응으로 결정립 미세화가 일어난 것이고, 표면 또한 평탄해 진 것이다.⁹⁾전기화학적으로 우수한 특성을 나타내는 JGB를 레벨러로 사용했을 때, 도금 표면은 매끈하고 우수하나, 뾰족한 형상의 이차상이 생성되는 것이 확인 되었다. DB의 경우에는 표면 형상은 우수하나, DB가 고온에서도 용액중에 용해가 충분히 되지 않아 레벨러 후보군에서 제외하였다. AB의 경우에는 도금시 표면이 채워지지 못하고 홀(hole)이 생성되었다. 홀이 생성되면 결정립 사이 공간으로 미세결합이 생기고 이렇게 성장한 도금층은 전기적 특성에 미치는 영향을 클 것으로 생각된다. 따라서 JGB, DB, AB는 레벨러 후보군에서 제외하고, PVP, MV, SO를 사용하여

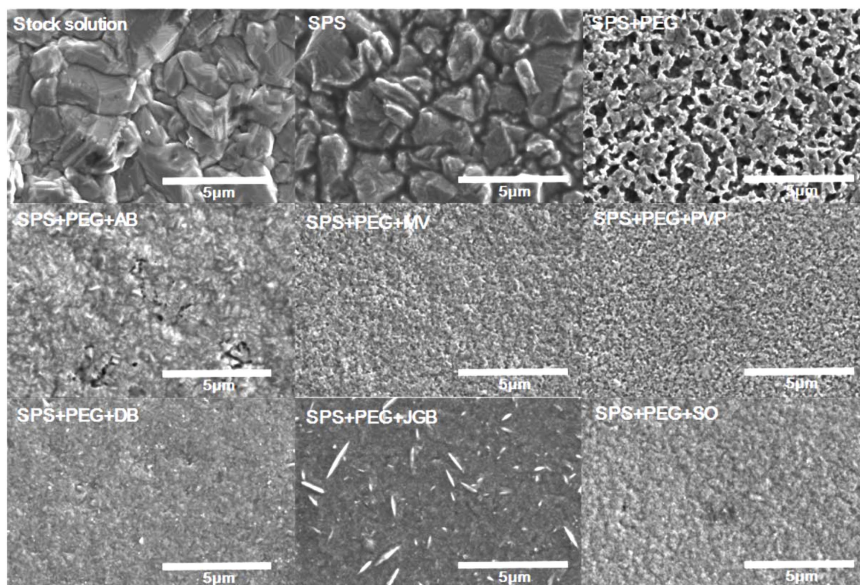


Fig. 3. FESEM images of the surface morphology after copper electrodeposition with additives.

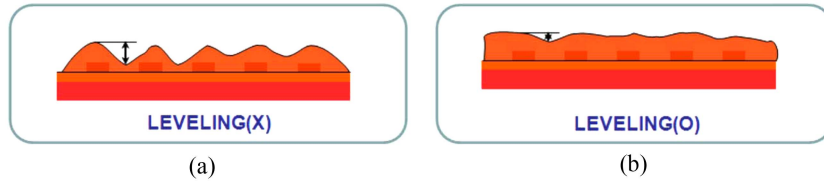


Fig. 4. Schematics of leveling characteristic of (a) Poor leveling characteristic, (b) Good leveling characteristic.

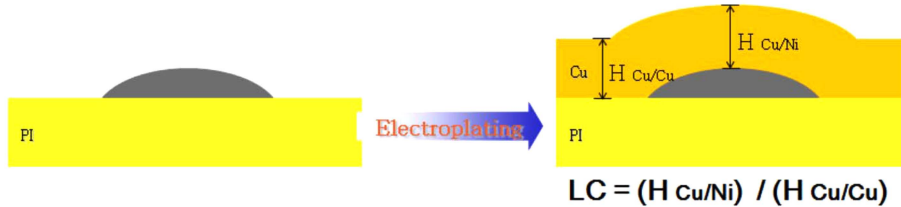


Fig. 5. Evaluation of leveling characteristics on artificial bumps.

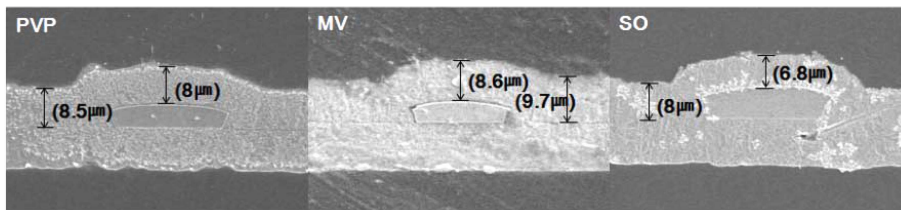


Fig. 6. Cross section images of electroplating on artificial bumps with levelers.

이후 실험을 진행하였다.

표면에 인공돌기가 존재 하더라도 전해액의 레벨링 특성이 우수하다면 평탄한 표면을 얻을 수 있다. Fig. 4는 레벨링 특성이 나쁜 용액과 좋은 용액에서 도금을 실시한 후의 표면 가상 그림이다. 레벨링 특성이 우수한 용액을 사용한 경우 Fig. 4(b)와 같은 결과를 얻을 수 있다. 레벨링 특성은 표면에 존재하는 범프의 크기에 따라 상대적으로 달라질 수 있으므로 레벨링 특성 측정을 위한 평가항목이 있어야 한다. Fig. 5는 레벨링 특성 측정을 위한 평가항목으로써, 인공돌기 위 구리 도금층과 PI film 위 구리도금층의 비를 나타내고 있다. 이 비율이 낮을수록 레벨링 특성이 우수한 것을 나타낸다. 레벨링 특성 측정을 위해 니켈 인공돌기를 제작하고 그 위에 구리 도금을 시행한 후 단면 SEM 사진을 Fig. 6에 나타내었다. PVP를 레벨러로 첨가하였을 때 인공돌기 위 구리 도금층 두께는 PI film 위의 구리도금층 두께보다 0.5 μm 감소하였다. 그러나 MV, SO를 레벨러로 첨가 하였을 때, 인공돌기 위 Cu 도금층은 1 μm 이상 감소한 것을 확인 할 수 있었다. 레벨링 특성 측정을 위한 평가항목을 바탕으로 나타낸 Fig. 7에서 확인 할 수 있듯이, PVP의 경우 0.94, MV의 경우 0.88, SO의 경우 0.85를 나타내고 있다. 그러므로 세 가지 레벨러 중 SO의 레벨링 특성이 가장 좋다는 것을 단면 사진을 통하여 확인 할 수 있었다. 그러나 니켈 인공돌기의 크기, 도금층의 두께와 위치에 따라 이러한 SEM 단면 사진을 이용한 평가는 재현성이 떨어지며 정량화하는데 어려움이 있다.

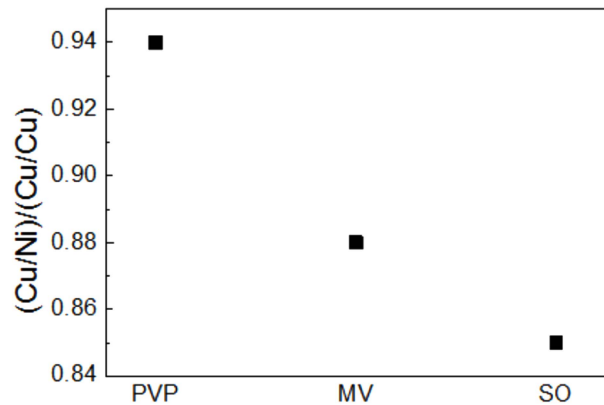


Fig. 7. Leveling characteristics with levelers.

SEM 사진 만으로는 레벨링 특성을 정량화 시키기 어렵기 때문에 도금 된 표면의 반사도를 측정하였다. 자외선 영역에서 가시광선 영역으로 파장 변화에 따른 반사도를 측정한 결과구리의 표면 색 특성이 나타나는 550 nm 영역 부근부터 표면의 반사도 차이가 나기 시작했다. PVP를 레벨러로 사용하였을 때 반사도가 가장 크게 증가 하는 것을 확인 할 수 있었다. 반사도가 높다는 것은 표면의 난반사가 줄어든다는 것과 표면이 매끄럽다는 것을 의미한다. PVP가 가장 매끄러운 표면을 가지는 것을 Fig. 8를 통해 확인 할 수 있었다. SEM 단면사진을 이용하여 정성적으로 측정하기보다, 반사도를 측정함으로써 표면 특성을 정량화 시킬 수 있었다.

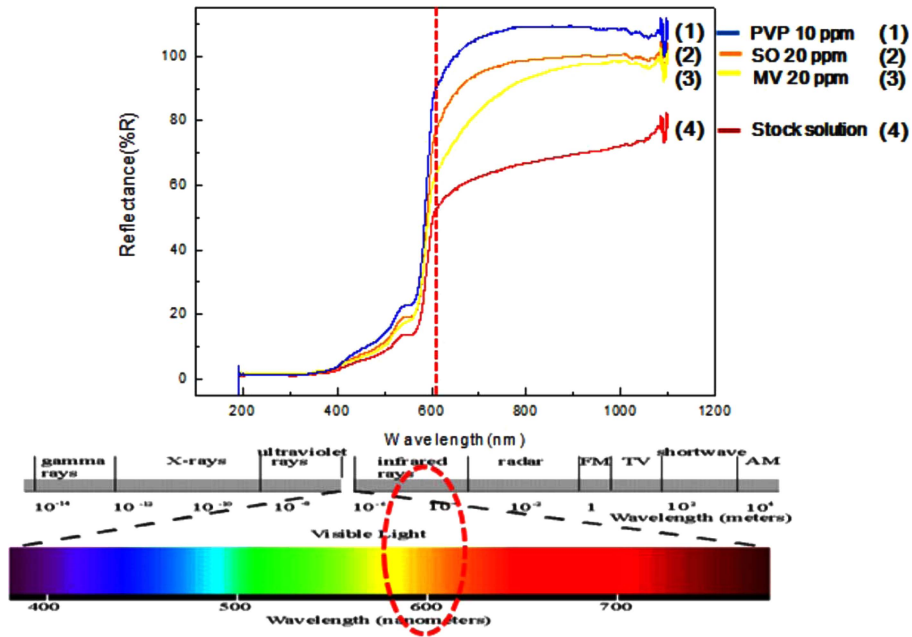


Fig. 8. Reflectance of electroplated copper surface with levelers.

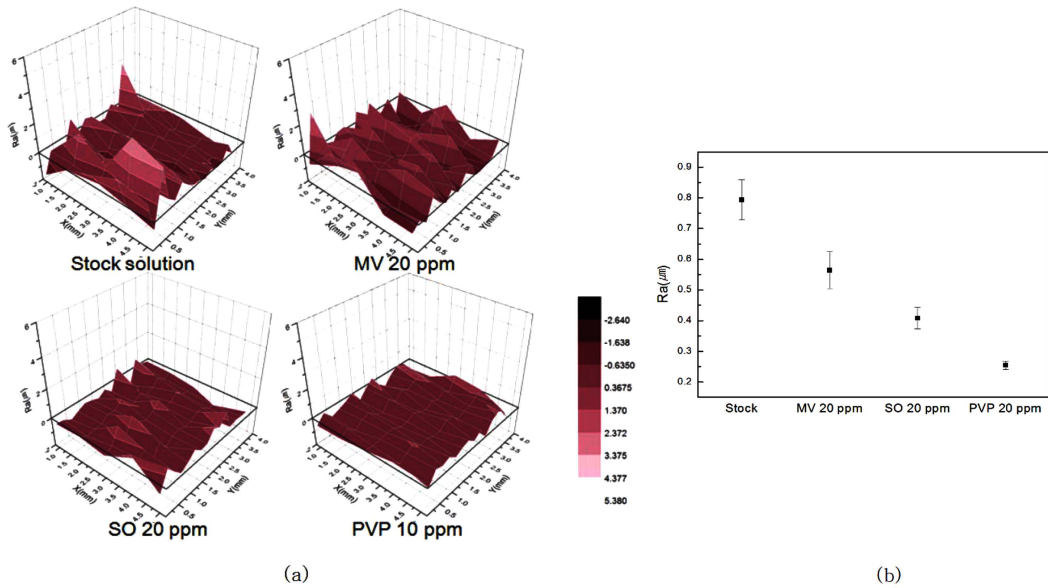


Fig. 9. Surface roughness of electroplated copper surface, (a) 3D surface roughness, (b) average roughness.

표면 조도기를 이용하여 표면의 거칠기를 측정하였다. 표면의 거칠기를 도금된 구리의 표면 측정에 적용시켜, 구리의 도금 특성을 정량화 시켰다. 도금 표면의 거칠기 형상을 Fig. 9(a)에서 확인 할 수 있었다. MV, SO, PVP를 레벨러로 첨가하였을 때, stock 용액에서의 표면 형상보다 향상된 것을 확인 할 수 있었다. 그 중 PVP를 레벨러로 첨가하였을 때, 표면이 가장 고르고 매끈한 것을 확인 할 수 있었다. Fig. 9(b)는 표면의 평균 거칠기를 나타낸 그래프이다. PVP를 레벨러로 사용 하였을 때의 평균 값이 가장 낮은 것을 확인 할 수 있었다. 결과를 종합했을 때, PVP를 레벨러로 사용 했을 때, 표면 형상이 가장 우

수한 것을 확인 할 수 있었다. 또한 표면 형상, 표면 반사도, 표면 거칠기는 서로 직접적인 관계를 가진다고 볼 수 있었다.

4. 결 론

전기화학적 평가에서 가장 우수한 JGB의 경우 도금 표면은 매끈하고 우수하나, 뾰족한 형상의 이차상이 생성되는 것이 확인 되었다. DB의 경우에는 표면 형상은 우수하나, 고온에서도 DB이 완벽히 용해되지 않았다. AB의 경우에는 도금 시 표면이 채워지지 못하고 홀이 생성

되었다. PVP, MV, SO를 레벨러로 사용하였을 때 우수한 표면 형상을 확인 할 수 있었다. PVP를 레벨러로 사용하였을 때 반사도가 가장 크게 증가 하는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 표면 거칠기 형상을 통해 표면이 가장 고르고 매끈한 것을 확인 할 수 있었다. 이로써 표면 형상, 표면 반사도, 표면 거칠기는 서로 직접적인 관계를 가진다고 볼 수 있으며 이를 이용하여 레벨링 특성 분석이 가능하다.

감사의 글

본 연구는 연구재단 기초연구 사업 (20110027674)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. S. H. Kim, S. H. Cho, N. E. Lee, H. M. Kim, Y. W. Nam and Y. H. Kim, "Adhesion properties of Cu/Cr films on polyimide substrate treated by dielectric barrier discharge plasma", *Surf. Coat. Tech.*, 193, 101 (2005).
2. S. S. Byun and J. H. Lee, "The Effects of Copper Electroplating Bath on Fabrication of Fine Copper Lines on Polyimide Film Using Semi-additive Method", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 13(2), 9 (2006).
3. M. H. Kim, H. R. Cha, C. S. Choi, H. S. Kim and D. Y. Lee, "Effects of Gelatin Additives on the Microstructures and Corrosion Properties of Electrodeposited Cu Thin Films", *Kor. J. Met. Mater.*, 48(8), 757 (2010).
4. M. H. Kim, H. R. Cha, C. S. Choi, H. S. Kim and D. Y. Lee, "The Influence of Gelatin Additives on the Mechanical Properties of Electrodeposited Cu Thin Films", *Kor. J. Met. Mater.*, 48(10), 884 (2010).
5. K. Kondo, N. Yamakawa, Z. Tanaka and K. Hayashi, "Copper damascene electrodeposition and additives", *J. Electroanal. Chem.*, 559, 137 (2003).
6. W. P. Dow, C. C. Li, M. W. Lin, G. W. Su and C. C. Huang, "Copper Fill of Microvia Using a Thiol-Modified Cu Seed Layer and Various Levelers", *J. Electrochem. Soc.*, 156, 314 (2009).
7. S.E. Lee and J.H. Lee, "Copper Via Filling Using Organic Additives and Wave Current Electroplating", *J. Microelectron. Packag. Soc.*, 14(3), 37 (2007).
8. W. P. Dow, C. C. Li, Y. C. Sub, S. P. Shena, C. C. Huang, C. Lee, B. Hsu and S. Hsu, "Microvia filling by copper electroplating using diazine black as a leveler", *Electrochim. Acta*, 54, 5894 (2009).
9. Y. Y. Lee, Y. J. Park, J. B. Lee and B. W. Cho, "Effects of Leveler on the Trench Filling during Damascene Copper Plating", *J. Korean. Electrochem. Soc.*, 5(3), 153 (2002).