

## 인쇄회로기판상의 금속 배선을 위한 구리 도금막 형성 : 무전해 중성공정

조양래<sup>1</sup> · 이연승<sup>1†</sup> · 나사균<sup>2</sup>

<sup>1</sup>한밭대학교 정보통신공학과, <sup>2</sup>한밭대학교 재료공학과

### Electroless Plated Copper Thin Film for Metallization on Printed Circuit Board : Neutral Process

Yang-Rae Cho<sup>1</sup>, Youn-Seoung Lee<sup>1†</sup> and Sa-Kyun Rha<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Department of Information & Communication Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

<sup>2</sup>Department of Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon 305-719, Korea

(2013년 9월 16일 접수: 2013년 11월 6일 최종수정 : 2013년 11월 7일 채택)

**Abstract** We investigated the characteristics of electroless plated Cu films on screen printed Ag/Anodized Al substrate. Cu plating was attempted using neutral electroless plating processes to minimize damage of the anodized Al substrate; this method used sodium hypophosphite instead of formaldehyde as a reducing agent. The basic electroless solution consisted of  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  as the main metal source,  $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  as the reducing agent,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{NH}_4\text{Cl}$  as the complex agents, and  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  as the catalyser for the oxidation of the reducing agent, dissolved in deionized water. The pH of the Cu plating solutions was adjusted using  $\text{NH}_4\text{OH}$ . According to the variation of pH in the range of 6.5~8, the electroless plated Cu films were coated on screen printed Ag pattern/anodized Al/Al at 70 °C. We investigated the surface morphology change of the Cu films using FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy). The chemical composition of the Cu film was determined using XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy). The crystal structures of the Cu films were investigated using XRD (X-ray Diffraction). Using electroless plating at pH 7, the structures of the plated Cu-rich films were typical fcc-Cu; however, a slight Ni component was co-deposited. Finally, we found that the formation of Cu film plated selectively on PCB without any lithography is possible using a neutral electroless plating process.

**Key words** neutral electroless plating, copper, anodized aluminium, printed-circuit-board.

### 1. 서 론

최근 전자제품들의 소형화 경량화 추세에 따라, 고성능의 고출력용 인쇄회로기판의 개발이 요구되고 있다.<sup>1)</sup> 인쇄회로기판(PCB)는 절연기판 위에 전기적 신호를 전달할 수 있는 도체를 입히고 전기적 신호를 전달할 수 있도록 기판 표면에 도체 패턴을 형성시킨 기판으로 전자제품의 각 부품을 전기적으로 연결하는 통로로서, 통신기기, PC, MP3 플레이어, LED 등의 전자제품에 기본적으로 사용되고 있다. 고출력(high power) LED의 경우 많은 부분의 에너지를 열로 방출하는 문제가 있다. 기판

의 방열성에 문제가 있을 경우 그로 인해 소자의 온도가 올라가게 되면서 성능의 저하, 수명 단축 등의 문제가 뒤따르게 되기 때문에 metal PCB는 고휘도의 LED 제품의 핵심 부품이다.<sup>2)</sup> 세라믹 PCB 혹은 metal PCB는 기존의 에폭시 혹은 페놀 PCB보다 열전도 특성이 우수하여, 고집적화에 따른 발열 문제를 해결하는 대안으로 기대되고 있으며, 가전기기 뿐 아니라 휴대폰의 안테나, 파워 LED 조명의 기판용 등으로 적용이 확산되고 있다.<sup>1,3)</sup>

양극 산화 알루미늄 기판(Anodized Aluminum Substrate)은 열 방출 특성이 매우 우수한 알루미늄을 기반

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : yslee@hanbat.ac.kr (Y.-S. Lee, Hanbat Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

으로 그 위에 양극 산화(Anodization)를 통해 다공성 알루미늄( $Al_2O_3$ )을 형성한다. LED 패키지 방열판(Heat Sink)으로 알루미늄을 덧붙이는 방식이 널리 이용되고 있는데, 양극 산화 알루미늄 기판에 LED를 패키지 할 수 있다면 알루미늄 자체를 기반으로 할 뿐만 아니라 알루미늄과 다공성 알루미늄 사이에 접착제가 없는 점이 열 방출 특성에 큰 기여를 하게 될 것이다.

PCB상의 금속 배선에 사용되는 금속 중 구리의 경우 뛰어난 전기전도도 때문에 매우 많은 관심을 받고 있다. 금속 배선법으로 사용되는 무전해 도금법은 전기를 사용하지 않고 금속이온이 있는 용액 중의 환원제에 의해서 물진 위에 금속이 환원 석출되는 도금을 말한다. 일반적으로 금속뿐만 아니라 플라스틱, 세라믹 등 부도체 상에도 도금이 가능한 기술로서 뛰어난 solderability, 저 비용, 균일 전착성이 우수한 점 등 때문에 자동차, 항공, 화학플랜, 전자부품 등 각종 산업에 널리 이용되고 있다.<sup>4,5)</sup>

그러나 본 연구에서 사용된 양극 산화 알루미늄 기판의 경우 무전해 도금시 사용되는 도금용액의 pH가 강산 또는 강염기성인 경우 손상을 입게 된다. 그러므로 강염기성 조건을 갖는 일반적인 무전해 구리 도금법을 양극 산화 알루미늄 기판상에 적용하기에는 적절하지 않다.<sup>6,7)</sup> 현재까지도 다양한 기판에 무전해 구리 도금법을 적용한 연구가 활발히 진행되고 있지만 중성 근처 조건에서의 무전해 구리 도금법에 관련된 연구 보고는 매우 적은 상황이다.<sup>4,6-10)</sup> 그러므로 본 연구에서는, 중성 근처의 pH(6.5~8) 조건을 갖는 무전해 구리 도금 용액을 사용하여 양극 산화 알루미늄 기판상에 성장시킨 구리 박막 특성을 다양한 분석 방법을 통해 연구하였다.

## 2. 실험 방법

기판은 알루미늄을 기반으로 그 위에 양극 산화(Anodization)를 통해 다공성 알루미늄( $Al_2O_3$ )층이 형성된 것을 사용하였다. 이러한 다공성 알루미늄 층 위에, 스크린 인쇄기(Screen Printer; LSP-8060S, Linesystem, Korea)를 이용해 Ag 전극을 형성하였다. Ag paste를 이용한 스크린 인쇄 조건으로 인쇄 속도는 100 mm/sec 였고, 압력은 6 kgf/cm<sup>2</sup> 였다. Ag paste 인쇄 후, 이 기판을 200 °C에서 30분간 후속 열처리하여 약 10 μm 의 두께를 갖는 Ag 전극을 형성하였다.

무전해 구리 도금을 하기 전, 기판의 표면 산화막과 여러 불순물들을 제거하기 위해 10%  $H_2SO_4$  용액에 10초간 담근 후 꺼내어 DI water로 충분히 수세 과정을 거친 후  $N_2$  gas를 이용하여 건조하였다. 모든 전처리 과정은 상온에서 진행하였다.

전처리 과정 진행 후 Ag 전극 위에만 선택적으로 구리 박막을 성장시키기 위하여, Catalyst로  $SnCl_2/PdCl_2/HCl$  로 구성된 혼합용액 (pH 6.9, 65 °C)에 30 분간 침적하여 Ag 전극 위에만 Pd 이온을 형성시켰다. 이 과정 또한 다공성 알루미늄 기판의 손상을 방지하기 위해 중성에 가까운 Catalyst 용액을 사용하였다. 이 후 표면에 남아있는 Catalyst 용액 성분을 제거하기 위해 DI water를 이용하여 충분히 수세 과정을 거친 후  $N_2$  gas를 이용하여 건조하였다.

Pd catalyst 처리를 통해 활성화된 기판은 무전해 구리 도금 용액에 70 °C에서 40 분간 무전해 도금이 진행되었다. 이 후 표면에 남아있는 무전해 구리 도금 용액 성분을 제거하기 위해 DI water 를 이용하여 충분히 수세 과정을 거친 후  $N_2$  gas 를 이용하여 건조하였다. 본 연구에 사용된 무전해 구리 도금 용액은 금속염(Metal source)으로 Copper(II) sulfate pentahydrate ( $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ : 황산구리), 환원제(Reducing agent)로 Sodium phosphinate monohydrate ( $NaH_2PO_2 \cdot H_2O$ : 차아인산나트륨), 착화제(Complex agent)로 sodium citrate tribasic dehydrate ( $C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$ : 시트르산나트륨)와 ammonium chloride ( $NH_4Cl$ : 염화암모늄)이 사용되었다. 그리고 본 연구에 사용된 황산구리가 환원제인 차아인산나트륨의 산화 촉진에 부적합한 점을 보완하기 위해 Nickel(II) sulfate hexahydrate ( $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ : 황산니켈)를 환원제의 산화 촉진제로서 사용하여 중성 근처의 도금욕에서도 원활한 무전해 구리 도금이 가능하도록 하였다.<sup>5,11-13)</sup>

pH 변화에 따라 Ag 전극 위에만 선택적으로 성장시킨 구리도금막의 면저항( $R_s$ ) 변화는 4-point probe에 의해 측정되어졌고, field emission scanning electron microscopy (FE-SEM: S-4800, HITACHI, Japan)을 이용하여 성장된 구리 도금막의 표면 형상을 분석하였고, X-ray diffractometer (XRD: SmartLab, Rigaku, Japan)을 이용하여 구리 도금막의 결정성을 분석하였고, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS: VersaProbe PHI-5000, Ulvac-PHI, Inc, Japan)을 이용하여 구리 도금막의 불순물 존재 여부나 화학조성을 분석하였다. 사용된 X-ray source는 단색화된(monochromatized) Al K $\alpha$  (1486.6 eV)를 사용하였고 표면의 오염원을 제거하기 위해  $Ar^+$  이온으로 sputter를 한 후 측정하였다.

## 3. 실험 결과

Fig. 1은 무전해 구리 도금 전·후의 기판의 색상 및 형상 변화를 관찰하기 위해 촬영한 디지털카메라 이미지이다. Fig. 1(a)은 실험에 사용된 다공성 알루미늄( $Al_2O_3$ ) 기판 위에 스크린 프린팅 방법으로 Ag 전극을 형성한 도

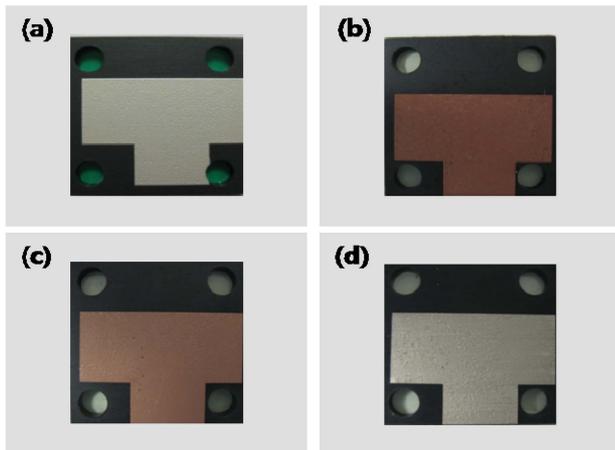


Fig. 1. Digital Camera images of Cu film by electroless plating (a) Bare substrate, (b) pH 6.5, (c) pH 7 and (d) pH 8 at 70 °C.

금 전 기관의 이미지이다. Fig. 1(b)과 (c)는 각각 pH 6.5와 pH 7 조건에서 무전해 구리 도금을 진행한 기관의 이미지이다. 박막의 색은 pH 6.5 조건에서 진한 구리색을 보였고 pH 7 조건에선 연한 구리색을 보였다. 도금 된 박막을 육안상으로만 확인하더라도 두 조건에서 서로 색의 명암 차이는 있지만 전형적인 구리색을 보인다는 것을 확인 할 수 있다. Fig. 1(d)는 pH 8 조건에서 무전해 구리 도금을 진행한 기관의 이미지이다. Fig. 1(b), (c)와는 전혀 다른 회색으로 보이는 박막이 성장된 것으로 확인되었다.

무전해 도금 후 구리 도금막이 형성이 되었다면, 시료의 표면저항( $R_s$ )이 변화하게 된다. 무전해 구리 도금 전 Ag 전극의 표면저항과 pH 변화에 따라 도금 된 박막의 표면저항과의 차이( $\Delta R_s$ )를 알아본 결과 모든 pH 조건에서 도금 후 표면저항이 감소한 것을 확인 할 수 있었다(pH 6.5의 경우  $\Delta R_s = -50.78 \text{ m}\Omega/\square$  감소, pH 7의 경우  $\Delta R_s = -19.85 \text{ m}\Omega/\square$  감소, 그리고 pH 8의 경우  $\Delta R_s = -28.32 \text{ m}\Omega/\square$  감소). 일반적으로, 구리와 같이 Ag 전극 기관보다 비저항이 낮은 물질이 도금되면 표면저항이 감소하고, 도금막의 두께가 보다 두꺼워지면 보다 더 표면저항은 감소한다. 결과적으로, 모든 pH (pH 6.5~pH 8.0)에 대해 표면저항이 감소한 결과로부터, 도금막의 두께와 도금막을 구성하는 물질을 정확히 알 수는 없지만, Ag 전극 위에 금속 도금막이 분명히 형성되었다는 것은 알 수 있었다. 이러한 도금막의 표면저항 감소는, 사용된 무전해 구리 도금 용액이 강 염기성 조건이 아닌 중성 근처의 조건에서 사용되어도, Ag 전극 위에 금속 도금막을 형성할 수 있다는 것을 간접적으로 알 수 있게 해주었다.

Fig. 2는 pH 변화에 따라 무전해 도금된 구리 박막의 결정성을 알아보기 위한 XRD (X-ray Diffraction) 시험

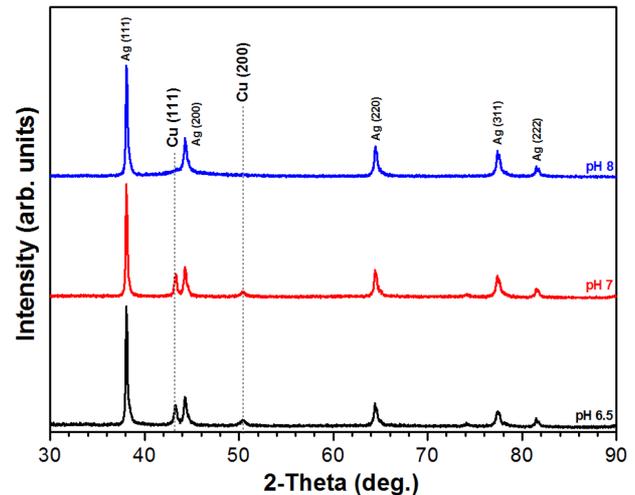
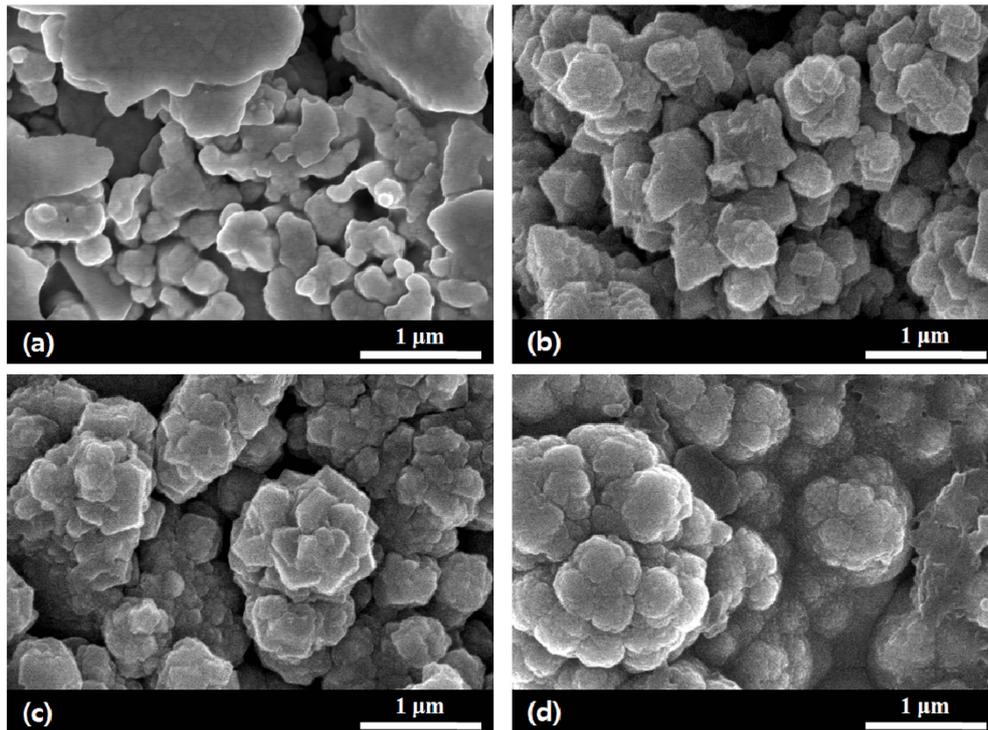


Fig. 2. X-ray diffraction patterns for Cu films plated on the screen printed Ag paste by using electroless solutions of pH 6.5, pH 7, and pH 8 at 70 °C.

결과이다. pH 6.5와 pH 7 조건에서 도금된 구리 박막의 XRD 시험 결과를 확인한 결과 Cu에 의한 43.4°의 Cu (111) 피크 및 50.6° 부근의 Cu (200) 피크와, Ag 전극에 의한 Ag 피크들이 함께 존재하는 것을 확인하였다. 이 회절 피크들에 의하면, Ag 전극은 fcc (face-centered-cubic) 구조의 Ag로 구성되어있고, pH 6.5와 pH 7 조건에서 도금된 도금막은 전형적인 fcc 구조의 구리 도금막임을 알 수 있다. 그러나 pH 8 조건에서는 Cu (111) 피크와 Cu (200) 피크가 급격히 감소하여 Cu (111) 피크만이 매우 약하게 보여지고 있다. 이러한 피크의 감소는 박막이 비정질 구조 또는 나노입자로 성장하였을 때 발생한다.

Fig. 3은 pH 변화에 따라 무전해 도금된 구리 박막의 표면 FE-SEM 이미지이다. 도금전의 Ag 전극의 표면 이미지를 보여주는 Fig. 3(a)에서, Ag 전극 표면은 부분적으로는 평평하게 보이는 납작한 형태들이 모여진, 전체적으로 매우 거친 형상을 보인다. Fig. 3(b)-(d)는 무전해 도금된 구리 도금막의 이미지로서 납작했던 Ag 전극의 표면 형상들이 거의 사라지고 구리의 그레인(grain)들이 서로 합쳐지면서 기존의 강 염기성 조건에서 확인할 수 있는 구리 박막과 매우 유사한 형상을 확인할 수 있다.<sup>2,3,11)</sup> 따라서, pH 6.5 와 pH 7 조건의 경우 그레인의 크기 차이가 있지만 앞서 논한 XRD 시험 결과에서 확인할 수 있듯이 fcc 구조를 갖는 구리 도금막이 형성되면서 전형적 구리박막의 형상으로 성장한 것으로 해석되어진다. 하지만, pH 8 조건의 경우 pH 6.5와 pH 7 조건에서의 구리 박막의 형상 보다 상대적으로 표면의 거칠기(roughness)가 줄어들고 뭉그러진 듯한 형상으로 보인다. 앞서 XRD 시험 결과에서 fcc 구조의 구리에 해



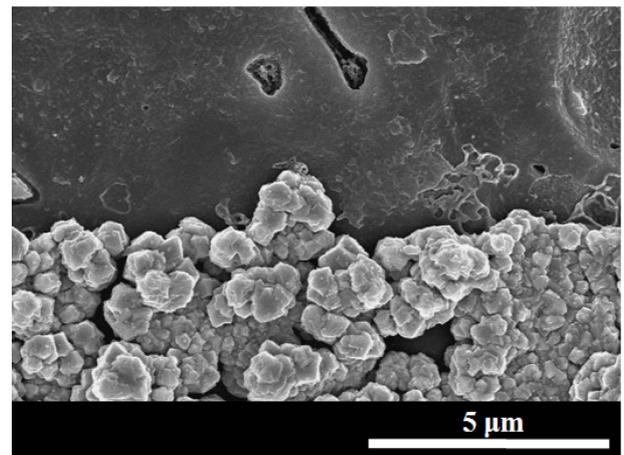
**Fig. 3.** FE-SEM Plane view images on screen printed Ag part in samples : (a) bare substrate, Cu films plated by using electroless solutions of (b) pH 6.5, (c) pH 7, and (d) pH 8 at 70 °C.

당되는 회절 피크들을 명확하게 확인할 수 없었던 이유가 바로 이 도금막의 다른 형상 때문인 것 같다. 아직도 그레인이 보이는 것으로 보아 완벽하게 비정질이 되지는 않았지만, pH 6.5와 pH 7에서 만들어진 구리 도금막과는 달리 결정성이 약화되어, XRD 패턴에서 Cu (111) 피크만 미약하게 보였던 것으로 판단된다.

기존에는 강염기성과 같은 무전해 용액을 이용해 구리 도금막이 주로 형성되었는데, 구리 도금막의 색상변화, FE-SEM 이미지, 그리고 결정성 등과 같은 본 실험을 통해 얻어진 결과들에서는, 중성인 pH 7의 무전해 용액을 이용한 중성공정으로도 기존의 구리 도금막의 전형적인 특성들을 보여주고 있다.

Fig. 4는 70 °C, pH 7 조건에서 다공성 알루미나 기판 위에 패터닝된 Ag 전극 위에 무전해 구리도금 한 후의 FE-SEM 이미지로, 패터닝된 Ag 전극 위에만 구리 도금막이 형성되었고, 패터닝되지 않은 다공성 알루미나 부분에는 전혀 구리 도금막이 형성되지 않은 것을 보여주고 있다. 이는 도금전 기판을  $\text{SnCl}_2/\text{PdCl}_2/\text{HCl}$  로 구성된 혼합용액으로 활성화시키는 과정에서 Pd 이온이 금속인 Ag 전극 위에만 활성화되었기 때문에 구리 박막이 Ag 전극 위에만 성장하고, 부도체인 다공성 알루미나 위에는 구리 박막이 전혀 성장하지 않았던 것으로 생각되어진다.

무전해 구리 도금 시, Ag 전극 위에만 선택적으로 도



**Fig. 4.** FE-SEM plane view images of interface region of anodized Al part (top) and electroless plated Cu film (bottom) after plating by using electroless solution of pH 7 at 70 °C.

금이 되었는지 성분적으로 더 자세히 확인하기 위하여 무전해 구리 도금 이후 다공성 알루미나의 표면과 pH 7의 무전해 용액을 이용해 성장된 구리박막의 표면을 XPS를 통해 각각의 화학적 조성을 분석하였다. Fig. 4의 FE-SEM 이미지에서 구리가 도금되지 않았던 다공성 알루미나 표면 (Fig. 4의 윗부분)에 대하여 Fig. 5(a)에서 보이는 Cu 2p와 Ni 2p 스펙트럼들을 체크해 보았지만 Ni과 Cu 피크가 모두 존재하지 않았다. 하지만 Fig. 4의 구

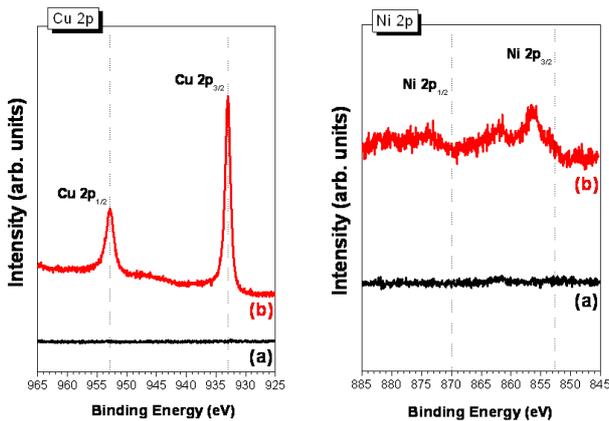


Fig. 5. XPS spectra for (a) an anodized Al layer part and (b) a printed Ag paste layer part after electroless Cu plating at 70 °C in bath pH 7, for 40 min.

리가 도금된 부분 (패턴된 Ag 전극 위)은 Fig. 5(b)에서 보이는 바와 같이 매우 약한 Ni 2p 피크와 함께 Cu 2p 피크가 명확하게 보여지고 있다. 이 결과는 pH 7에서 무전해 도금된 구리 도금막에는 소량의 Ni이 Cu와 함께 도금되었음을 의미한다. 구리와 함께 도금된 Ni은 환원제인 차아인산나트륨의 산화 촉진제로서 사용된 Nickel(II) sulfate hexahydrate 으로부터 도금된 것이다. 이상의 결과로부터, 본 연구진은 중성인 pH 7의 무전해 도금용액으로 비록 소량의 Ni 성분이 포함되어 있기는 하지만, Ag 전극 부분에만 lithography 공정 없이 선택적으로 구리 도금막이 형성 되었음을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 고출력 LED의 열방출 문제를 해결하기 위해 적용한 양극 산화 알루미늄 기판(Anodized Aluminum Substrate) 위에 금속 배선을 형성하기 위한 무전해 구리 도금법에 관한 연구를 진행하였다. 무전해 도금 시, 다공성 알루미늄의 손상을 방지하기 위해 중성 근처(pH 6.5~8)의 무전해 구리 도금 용액을 사용하여 도금된 구리박막의 특성을 분석하였다. 또한 환경적으로 문제가 있는 포름알데히드를 환원제로 사용하지 않고 차아인산나트륨을 환원제로 사용하였고, NH<sub>4</sub>OH를 사용하여 pH를 중성근처로 조절하였다.

패턴된 Ag 전극 위에 형성된 도금막에 대해, pH 6.5와 pH 7의 무전해 도금용액으로, 전형적인 fcc 구조를 갖는 구리 도금막이 패턴된 Ag 전극 위에 성장되었으며, pH 8의 무전해 도금용액으로는 결정성이 매우 약화

된 도금막을 성장시킬 수 있었다. 특히, 본 연구진은 중성인 pH 7의 무전해 도금용액으로 비록 소량의 Ni 성분이 포함되어 있기는 하지만, Ag 전극 부분에만 lithography 공정 없이 선택적으로 구리 도금막이 형성 되었음을 확인할 수 있었다.

본 실험을 통해, 중성 무전해 공정인 만큼 산이나 염기성에 약한 다공성 알루미늄 기판의 손상을 방지하면서, 중성에서 구리 도금막 형성이 가능함을 보여주었다. 따라서 고출력 PCB 기판의 회로 구성에 있어, 무전해 도금방식을 중성공정 또는 일종의 녹색공정(green process)으로 진행할 수 있다는 것을 보여주었다.

#### 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부와 한국연구재단의 “지역혁신 인력양성사업(No. 2012026094)”으로 수행된 연구 결과임.

#### References

1. K. C. Yung, H. Liem, H. S. Choy and W. K. Lun, *Int. Commun. in Heat and Mass Transfer*, **37**, 1266 (2010).
2. N. Narendran, Y. Gu, J.P. Freyssinier, H. Yu and L. Deng, *J. Crystal Growth*, **268**, 449 (2004).
3. K. M. Kim, S. H. Shin, Y. K. Lee, S. M. Choi and Y. S. Kwon, *Electron. Lett.*, **44**(1), 24 (2008).
4. Jun Li and Paul A. Kohl, *J. Electrochem. Soc.*, **150**(8), C558 (2003).
5. Xueping Gan, Kechao Zhou, Wenbin Hu and Dou Zhang, *Surf. Coat. Technol.*, **206**, 3405 (2012).
6. Daobin Mu, Jiman Zhu, Zhiyong Li and Jusheng Ma, *Metal Finishing*, **99**, 11 (2001).
7. F. Delaunois, J.P. Petitjean, P. Lienard and M. Jacob-Duliere, *Surf. Coat. Technol.*, **124**, 201 (2000).
8. Liu Zhu, Laima Luo, Juan Luo, Jian Li and Yucheng Wu, *Int. J. of Refractory Met. Hard Mater.*, **31**, 192 (2012).
9. Hui Wang, Jianfeng Jia, Hongzhang Song, Xing Hu, Hongwei Sun and Delin Yang, *Ceram. Int.*, **37**, 2181 (2011).
10. Y. Liu and Q. Zhao, *Appl. Surf. Sci.*, **228**, 57 (2004).
11. Arezoo Afzali, Vahid Mottaghtalab, Mahmood Saberi Motlagh and Akbar Khodaparast Haghi, *Kor. J. Chem. Eng.*, **27**(4), 1145 (2010).
12. T. Anik, M. Ebn Touhami, K. Himm, S. Schireen, R. A. Belkhemima, M. Abouchane and M. Cissé, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**, 2009 (2012).
13. Wenjing Zhang, Xue Feng, Haiyong Cao, Anmin Hu and Ming Li, *Appl. Surf. Sci.*, **258**, 8814 (2012).