



&lt;연구논문&gt;

한국표면공학회지  
J. Kor. Inst. Surf. Eng.  
Vol. 47, No. 1, 2014.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2014.47.1.001>

## 피로인산동욕의 무기첨가제에 의한 전해동박의 특성에 관한 연구

구석본, 허진영, 이흥기\*

한국생산기술연구원 표면처리연구실용화그룹

### Study on Characteristics of Electrodeposited Thin Copper Film by Inorganic Additives in Pyrophosphate Copper Plating Bath

Seokbon Koo, Jinyoung Hur, Hongkee Lee\*

Surface Technology R & BD Group, Korea Institute of Industrial Technology, Incheon, Korea

(Received October 8, 2013 ; revised January 21, 2014 ; accepted February 3, 2014)

#### Abstract

The copper deposit on steel plate was prepared by pyrophosphate copper plating solution made with variation of inorganic additive.  $\text{NH}_4\text{OH}$  and  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  were used as inorganic additives. The copper layer characteristics - tensile strength, crystallite size and crystal orientation - were evaluated by X-ray diffraction and Universal Test Machine. The presence of ammonium nitrate results in reduction of average roughness value from  $0.08 \mu\text{m}$  to  $0.03 \mu\text{m}$ . In pyrophosphate copper plating solution without Inorganic additive, tensile strength of electrodeposit copper foil was reduced from 600 MPa to 180 MPa after 7 days aging. However, when adding ammonium nitrate, there was almost no change of tensile strength, intensity of crystal orientation - (111), (200) and (220) - and crystallite size (2~30 nm).

*Keywords : Pyrophosphate copper plating, Tensile strength, Crystal plane orientation, Ammonium nitrate, electrodeposition copper foil, Inorganic additives*

## 1. 서 론

전기도금법으로 형성된 동도금층은 구리금속의 우수한 열전도도, 낮은 전기저항, 높은 연성, 저렴한 가격 및 대량 생산등의 장점으로 인해 일반적으로 다양한 산업 분야에서 사용되고 있다<sup>1)</sup>. 특히, 전자산업 분야에서 플렉시블 프린트 배선판(Flexible Printed Circuit)은 군용에서부터 시작된 후 오토포커스 기능이 장착된 카메라나 하드디스크에 탑재되었고, 최근에는 가정용 소형 전자기기 특히 휴대전화, 디지털카메라, DVD 등에 널리 사용되고 있다. 가볍고 얇으면 접히고 구부러지는 성질 및 접동 굴곡성 등의 특징으로 인해 보다 소형화 고기능화가 요구되고 다층 연성인쇄회로기판 등 새로운 제품

및 기술에도 널리 사용할 수 있게 되었다. 인쇄회로기판용 동박에는 예전부터 굴곡 신뢰성이 높은 압연동박이 사용되었으나 최근 전해동박이 압연동박의 일부를 대체하고 있다. 전해동박은 동박적층판(Copper Clad Laminate), 인쇄회로기판(Printed Circuit Board) 등 전자제품의 핵심 소재로 다양한 수요가 발생하고 있다<sup>2)</sup>. 그러나 전해동박의 경우 압연 동박에 비해 물리적 특성 특히 인장강도가 떨어져 다양한 수요에 대처가 힘든 상황이다.

이에 본 연구에서는 시안옥 혹은 황산옥에 비해 상대적으로 연구가 많이 진행되지 않았으나 우수한 도금특성을 가진 피로인산구리옥을<sup>3)</sup> 사용하여 형성된 동박의 무기첨가제와 그 종류에 따른 표면특성 변화를 살펴 보았으며, 특히 실온에서 시효에 따른 피로인산형 전해동박의 결정면 분석을 통해 집합조직의 특성 변화와 최대 인장강도를 측정함으로써

\*Corresponding author. E-mail : schwein@kitech.re.kr

결정방위 및 결정자 크기의 변화가 인장강도 변화와 어떤 상관관계가 있는지 무기첨가제를 이용하여 확인하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용된 피로인산동 도금용액의 조성 및 도금조건은 아래 표 1에 나타난 바와 같으며, 피로인산동도금액은 증류수 1 l에 피로인산 칼륨을 330 g을 완전히 녹인 후 피로인산동을 90 g 녹여 P 비( $P_2O_7/Cu$ ) 7이 되게 합성한 후 폴리인산으로 pH 8.5가 되도록 하였다. 피로인산동도금 첨가제 유무에 따른 표면 특성을 파악하기 위해 사용한 음극은 아연이 도포된 0.35 mm 두께의 광택폴리싱 철시편(ZS400, Larry king (USA),  $7 \times 10$  cm)으로, 도금 전 10% 염산에서 아연을 제거한 동일 철시편을  $3 \times 5$  cm 크기로 절단하여 사용하였다. 인장특성 파악을 위해서는 스테인레스 기판( $7 \times 10$  cm) 상에 약  $10 \mu\text{m}$  두께의 동도금층을 형성시킨 후 표면으로부터 분리하여  $12.7 \times 80$  mm 크기의 인장측정용 시편으로 제작하였다.

표면 거칠기, 표면형상 분석 및 X선 회절분석을 위해 상기 방법으로 준비된 동일 음극시편에 동층을 형성하여 조건별 하지의 영향이 없도록 하였다. 양극으로는  $6 \times 9$  cm 크기의 함인동을 사용하였다. 동도금은 500 ml 부피의 사각형 도금조에 정류기(N6702A/Agilent Technology)를 이용하여 전류밀도  $12.5 \text{ A/dm}^2$ , 온도  $50^\circ\text{C}$ , 공기교반 4 l/min 조건으로 도금하였다. 인장강도 측정용 동박제조를 위해 1 l 비이커에 스테인레스틸( $7 \times 10$  cm) 음극 및 함인동 양극( $8 \times 14$  cm)을 사용하여 실험조건은 전류밀도  $12.5 \text{ A/dm}^2$ , 온도  $50^\circ\text{C}$ , 공기교반 4 l/min, 도금 두께  $10 \mu\text{m}$ 로 도금작업을 수행하였다.

상기 도금조건으로 형성된 동도금표면의 거칠기 특성은 비접촉 3차원 형상측정기(INSIA AF/INSIA)를 이용하여 도금시편의 중심을 기준으로 상하 5지점의 측정하여 평균하였다. 각 측정지점별 10 mm,  $1 \mu\text{m}$  간격, 1 sec/mm로 Ra, Rz 값을 측정하였다. 표면형상은 전자현미경(SIRION/FEI Company)을 이용하여 표면형상을 비교하였다. 전기도금된 구리는

Table 1. Chemical composition & condition of pyrophosphate copper plating

(unit: g/l)		
$\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	Inorganic Additive
90	330	3~10

P ratio ( $P_2O_7/Cu$ ): 7, pH: 8.5, Temperature:  $50^\circ\text{C}$ , Current Density:  $12.5 \text{ A/dm}^2$ , Air bubbling.

도금된 후 박막구조와 특성이 수시간에서 수일에 걸쳐 도금상태에서 100 nm인 결정크기가 수 마이크로미터로 증가하는 동안 상온에서 재결정이 일어난다<sup>4)</sup>. 구리도금층의 결정방위 및 결정자 크기 분석을 위해 X-Ray 회절분석기(X-pert Pro/PANALYTICAL)를 이용하여  $2\theta$   $30\sim 90^\circ$ , Scan speed  $2.64^\circ/\text{min}$ 으로 Cu(111)와 Cu(200) 결정방위의 강도와, 각 결정방위에서 피크의 반가폭(full width at half maximum)을 이용하여 Scherrer 식으로 결정자 크기가 실온에서 시효에 따른 변화를 비교분석하였다.

인장강도 또한 최대하중 2 kN인 인장시험기(UTM/INSTRON)을 이용하여 도금직후와 실온에서 7일후 최대 인장강도를 변화를 측정하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 표면형상 및 거칠기 특성

표 1의 동도금액조성과 도금조건으로 준비된 철시편에 18초 동안  $12.5 \text{ A/dm}^2$ 의 정전류를 흘려 약

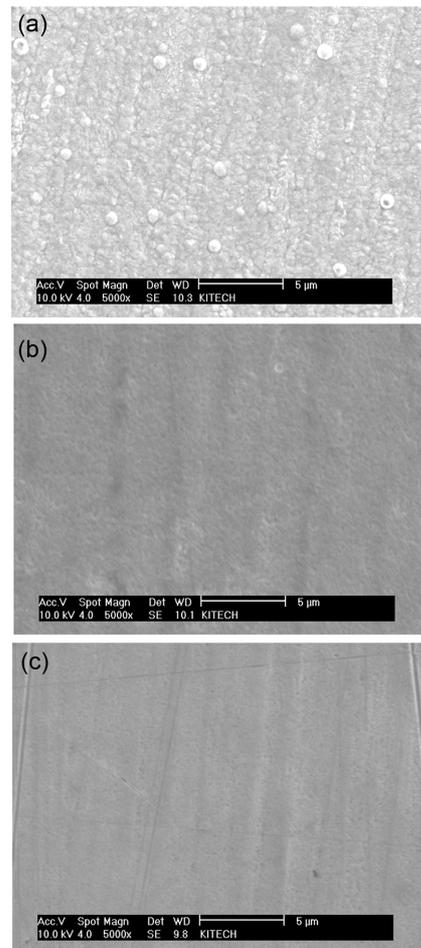


Fig. 1. Surface morphology of copper layer: (a) No additive, (b) Additive:  $\text{NH}_4\text{OH}$ , (c) Additive:  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

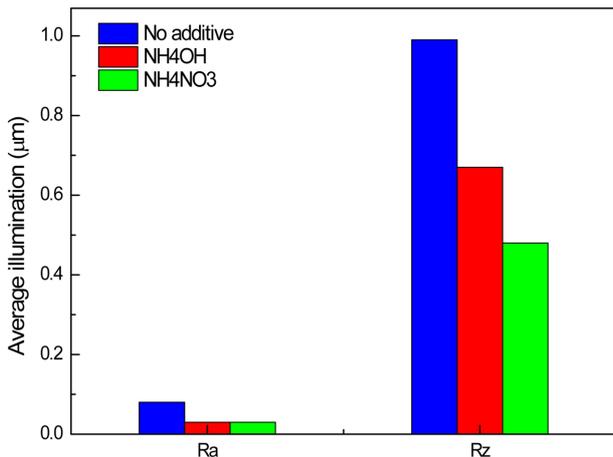
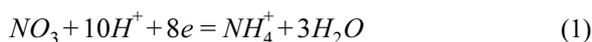


Fig. 2. Surface roughness by additives.

5~600 nm의 동도금층을 형성하였으며, 무기첨가제로는 NH<sub>4</sub>OH와 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>를 사용하였다. 도금표면의 조직과 평균조도를 그림 1과 2에 나타내었다.

무기첨가제가 없는 도금표면에는 약 1 μm 크기의 과성장 Cu 입자들이 일부 형성되어 있는 것을 관찰할 수 있으나, 무기첨가제로 NH<sub>4</sub>OH와 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>를 첨가한 도금표면에는 과성장 입자가 존재하지 않는 매끈한 표면을 형성하였다. 특히 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>는 NH<sub>4</sub>OH에 비해 표면이 더 치밀하고 매끈한 표면조직을 나타내었다. 그림 2에서 볼 수 있듯이 각 조건별 평균조도 측정결과 첨가제 없는 기본조성의 Ra 및 Rz 값은 0.08 μm와 0.99 μm이며, NH<sub>4</sub>OH 첨가시 0.03 μm와 0.67 μm, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 첨가시 0.03 μm와 0.48 μm로 무기첨가제 첨가시 Ra 값은 약 62%, Rz 값은 약 30~50% 감소하였다.

전기도금시 음극에 발생하는 수소 가스는 도금속도 감소로 이어지는 음극분극을 야기시킨다. 이를 방지하기 위해 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온이 효과적인 것으로 알려져 있으며, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온은 음극에서 발생하는 수소와 결합하여 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>을 형성하게 되어 음극의 한계전류 밀도를 상승시킨다<sup>5,6)</sup>. 또한 암모니아 이온(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)은 양극부식을 개선시키고 전착금속의 입자 미세화를 증가시킨다고 보고되고 있다<sup>7-10)</sup>.



상기 SEM을 통한 표면조직과 평균 조도 측정결과 무기첨가제로 NH<sub>4</sub>OH와 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 이온과 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이온을 도금액내 제공함으로 도금공정을 통해 전착된 Cu 표면의 입자미세화를 통해 치밀한 조직과 광택도를 증가시킬 수 있었다. NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>의 경우 NH<sub>4</sub>OH에 비해 고전류밀도에서 더 큰 효과가 있는 것으로 나타났다.

### 3.2 결정면 방향 및 결정립 크기

X-ray 회절 분석장치를 통한 동도금층의 시효에 따른 결정면의 강도 변화와 결정자 크기의 분석결과를 그림 3~6과 그림 7~9에 나타내었으며, 표 2에 도금층의 성장방위를 회절면의 집합조직계수(T<sub>C</sub>: Texture Coefficient)로 나타내었다. 집합조직계수(T<sub>C</sub>)는 다음 식을 이용하여 계산하였다<sup>11,12)</sup>.

Table 2. XRD analysis of electrodeposited copper with various additives

Texture Coefficient		Tc(111)	Tc(200)	Tc(220)
No additive	as-deposited	2.268	0.311	0.424
	after 7 days	1.105	1.651	0.243
NH <sub>4</sub> OH	as-deposited	1.242	1.098	0.650
	after 7 days	0.501	2.050	0.436
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	as-deposited	0.912	1.306	0.782
	after 7 days	0.898	1.328	0.776

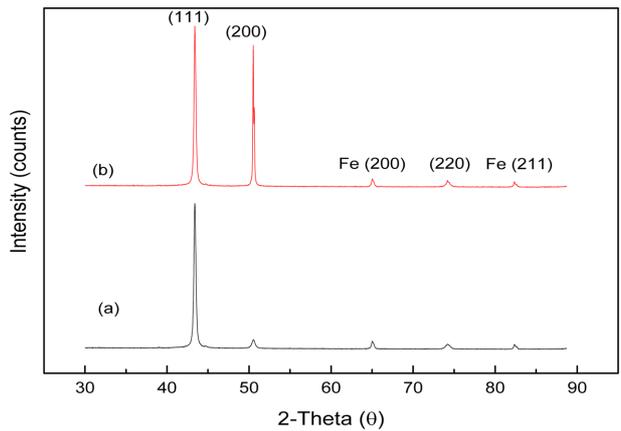


Fig. 3. XRD patterns of electrodeposited Cu film without additive: (a) As deposited, (b) After 7 days.

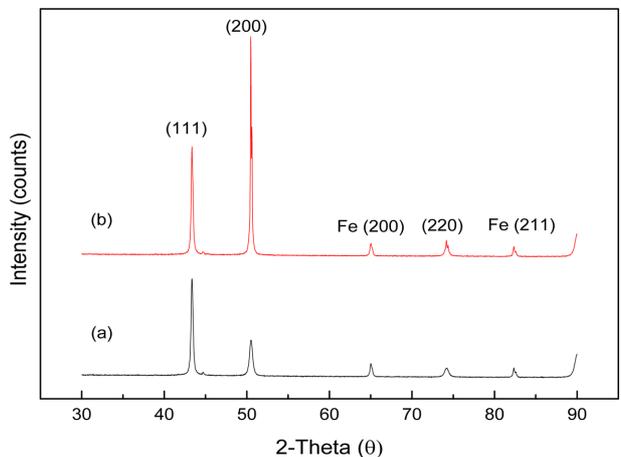


Fig. 4. XRD patterns of electrodeposited Cu film with NH<sub>4</sub>OH: (a) As deposited, (b) After 7 days.

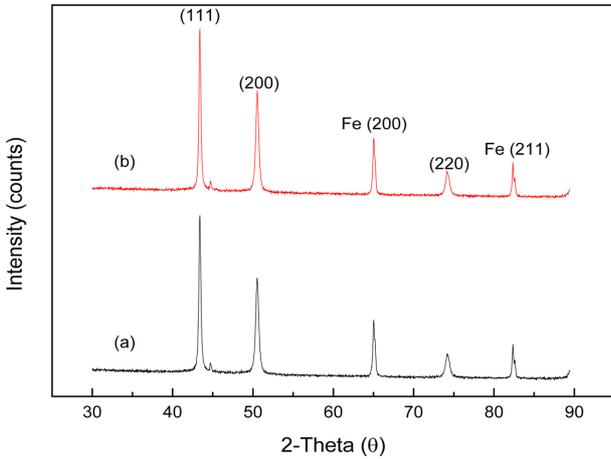


Fig. 5. XRD patterns of electrodeposited Cu film with  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ : (a) As deposited, (b) After 7 days.

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{(1/N) \left[ \sum_N I(hkl)/I_0(hkl) \right]} \quad (2)$$

여기서,  $I_{(hkl)}$ ,  $I_{0(hkl)}$ 은 실험시편 측정강도 및 표준시편의 강도이며,  $N$ 은 회절 상의 수이다.

그림 3~5의 X-ray 회절 data를 이용하여 첨가제 및 시효에 따른 구리도금층의 각 회절면의 집합계수를 표 2에 나타내었다. 구리도금층 형성 직후 첨가제가 없는 기본조성의 경우 무기첨가제를 첨가한 조성에 비해 (111)면의 강한 집합조직을 형성하고,  $\text{NH}_4\text{OH}$  및  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 를 첨가했을 때 (200) 방위의 상대강도가 증가하여 (111)과 (200) 방위가 혼재하는 무질서한 조직을 이루는 것으로 나타났다. 시효에 따른 영향을 살펴보면 상온에서 7일후 첨가제 없는 조성과  $\text{NH}_4\text{OH}$  첨가한 경우 (111)에서 (200)로 변한 반면  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 의 경우 큰 변화가 없는 것으로 나타났다.

도금직후 및 시효에 따라 형성된 결정면 방향 (111)과 (200)의 상대강도 비율을 그림 6에 나타내었다. 첨가제가 없는 기본조성에서 (111)/(200) 비율은 17.19에서 1.57로 변화를 보인 반면 무기첨가제  $\text{NH}_4\text{OH}$ 와  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 를 첨가했을 경우 각각 2.7에서 0.59, 1.64에서 1.59로 변화하였다. 시효에 따라 (200)의 상대강도 변화가 첨가제가 없는 경우 가장 크게 변화했으며, 그 다음으로  $\text{NH}_4\text{OH}$ 와  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  순으로 (200) 상대강도 변화가 있는 것으로 나타났다.

그림 7~9와 같이 결정면 방향별 결정자 크기를 살펴보면 첨가제 첨가 유무와 시효에 상관없이 (111)의 결정자 크기는 30~40 nm 크기를 나타내 반면, (200)의 결정자 크기는 첨가제 없는 기본조성과  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 첨가한 경우 도금 직후 약 20 nm에서 시

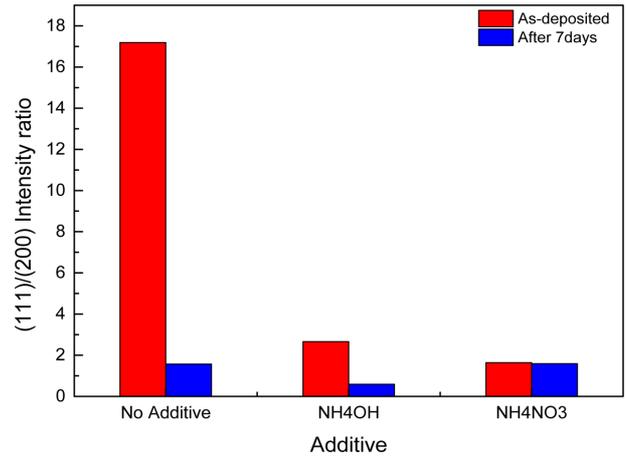


Fig. 6. The (111)/(200) relative intensity ratio of Cu deposited layer versus different additives.

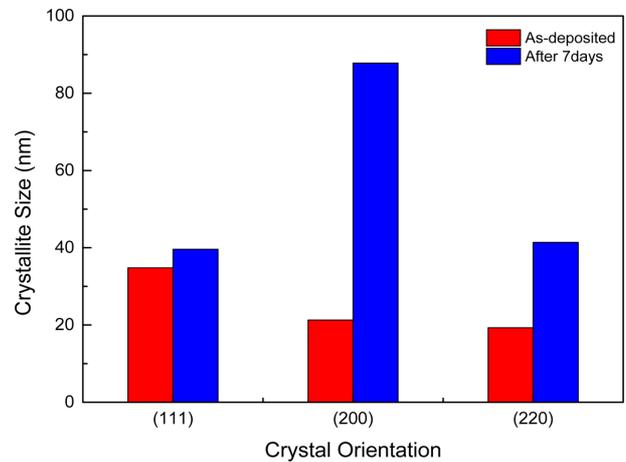


Fig. 7. Variation of Crystallite size in electrodeposited Cu film without additive according to aging.

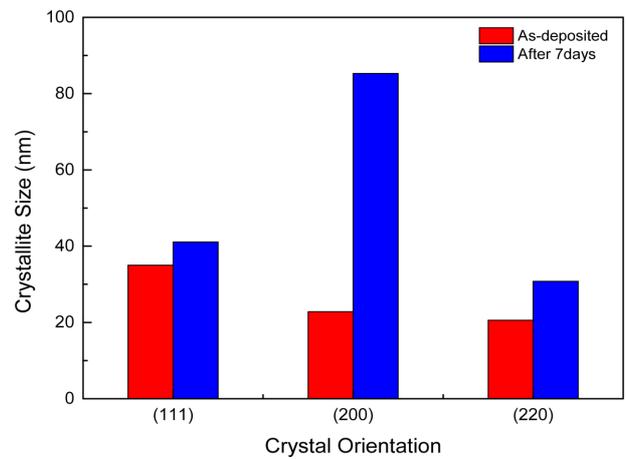


Fig. 8. Variation of Crystallite size in electrodeposited Cu film with  $\text{NH}_4\text{OH}$  according to aging.

효에 따라 증가하여 7일후 약 8~90 nm로 증가하였다. 또한 (220)은 크기도 첨가제 없는 경우 20 nm에

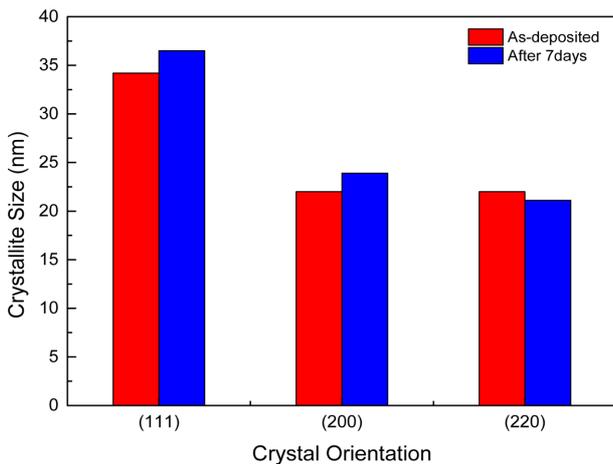


Fig. 9. Variation of Crystallite size in electrodeposited Cu film with  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  according to aging.

서 40 nm로  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 첨가한 경우 20 nm에서 30 nm로 크기가 증가하였다. 반면에 첨가제  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 를 첨가한 경우 (111)은 약 30 nm, (200)과 (220)은 약 20 nm로 도금 후 시효에 따라 소폭 증가하는 것으로 나타났다.

### 3.3 인장특성

각 조건별 인장 특성 파악을 위해 상기의 실험방법에 따라 스테인레스스틸 시편에 10  $\mu\text{m}$  두께의 구리도금층을 형성한 후 시편에서 구리 피막층을 분리하여 인장시험용 시편을 준비하였다. 전기동도금층의 집합조직은 음극전위, 전류밀도, pH 및 도금액 조성에 더 큰 영향을 받는다<sup>13)</sup>. 이에 전기동도금층의 분리가 용이한 스테인레스스틸을 사용하였다. 각 조건별 준비된 동박은 12.5  $\times$  90 mm 크기의 인장시험용 시편으로 각각 20개씩 준비였으며, 그립간 거리 60 mm 기준으로 하여 INSTRON사의 UTM을 이용하여 최대 인장하중을 측정하여 상대 비교하였다.

최대 인장하중은 첨가제 없는 기본조성이 약 600 MPa,  $\text{NH}_4\text{OH}$ 와  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  첨가시 약 400 MPa로 나타났으며, 실온에서 7일 경과한 후 각각의 최대 인장하중은 첨가제가 없는 기본조성에서는 약 180 MPa로 크게 감소했으며,  $\text{NH}_4\text{OH}$ 의 경우 약 320 MPa로 소폭 감소하였다. 반면에  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 를 첨가한 조성에서는 약 370 MPa로 가장 변화가 적은 것으로 나타났다.

구리금속은 면심입방구조(FCC) 구조로 슬립 시스템이 12개로 전단 변위가 용이하여 슬립에 필요한 전단응력이 작아 인장강도는 낮으나 연성은 뛰어난 특성을 가지고 있다. 특히 결정립계는 전단 변위가 진행되는 장벽으로 작용하며 결정립이 작을수록 슬

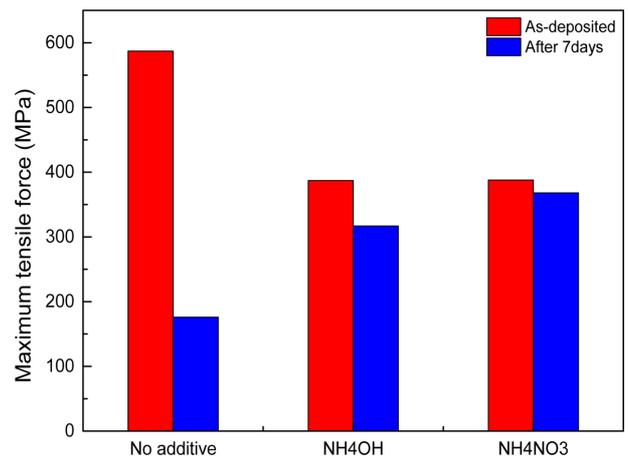


Fig. 10. Variation of Tensile stress in electrodeposited Cu Film according to additives.

립이 일어나는데 장벽 역할이 더 크게 된다. 첨가제가 없는 조성과  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 첨가한 조성에서 시효에 따른 인장력의 감소는 일정 시간이 지남에 큰 압축응력의 구배에 따라 구리원자가 (111)에서 (200)의 결정립계로 이동하므로 (200) 결정립을 성장시키는 결과를 초래하여 구리 결정면간 결합이 생겨 전위가 발생하고 구리박막의 전단변위 발생이 더 잘 일어나 인장력이 저하된 것으로 판단된다<sup>14)</sup>. X-ray 회절면에 대한 집합조직의 변화를 살펴보면 도금층 형성 직후 (111)면의 집합계수가 높을수록 인장력이 높게 나타났으며, 시효에 따른 (111)에서 (200)으로 전이가 클수록 인장력의 감소폭이 큰 것으로 나타났다.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 를 첨가한 경우 (111)에서 (200)으로 전이 및 결정자의 크기가 변화하지 않고 도금직후와 동일한 상태를 유지함으로써 동도금층의 물리적 특성 변화가 거의 없는 것으로 보인다.

## 4. 결 론

피로인산동도금에서 무기첨가제가 동도금층의 표면특성 및 결정면 방위와 결정자크기 변화에 따른 기계적 물성 변화가 어떤 상관관계가 있는지 살펴 보았으며 그 결과는 다음과 같다.

(1) 무기첨가제  $\text{NH}_4\text{OH}$  또는  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 를 첨가시 표면조직은 치밀하고 광택성이 있는 구리 표면을 얻을 수 있었으며, 평균조도  $R_a$ 는 0.03  $\mu\text{m}$ 로 약 60%,  $R_z$ 는 0.67  $\mu\text{m}$ , 0.45  $\mu\text{m}$ 로 30~50% 감소하였으며, 특히  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 의 감소폭이 더 크게 나타났다.

(2) 첨가제에 따른 우선성장 방위는 첨가제가 없는 경우 도금초기 (111)로 강한 집합조직을 형성한 후 시효에 따라 (200)면의 성장이 이루어진 반면 첨가제  $\text{NH}_4\text{OH}$ 과  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 의 경우 도금초기 (111)과

(200)이 혼재한 무질서한 조직을 형성한 후 시효에 따라  $\text{NH}_4\text{OH}$ 는 (200)면의 성장이 이루어 졌으나,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 의 경우 거의 변화가 없었다. 결정자의 크기는 첨가제 없는 조성과  $\text{NH}_4\text{OH}$ 를 첨가한 경우 (200)과 (220)은 크게 변하였으나,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 의 경우 변화가 거의 없었다.

(3) 시효에 따른 최대인장력 변화는 첨가제가 없는 경우 600 MPa에서 180 MPa로 큰 폭 감소하였으며,  $\text{NH}_4\text{OH}$ 의 경우 400 MPa에서 320 MPa 감소하였다. 첨가제로  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 를 사용한 경우 400 MPa에서 370 MPa로 소폭 하락하였다. (111)면의 집합 조직 형성이 강하면 강할수록 인장력이 크게 나타났다. 시효에 따라 결정면 방위가 (111)에서 (200)으로 변하는 비율이 클수록 인장력의 감소폭이 큰 것으로 나타났다.

## References

1. M. H. Kim, H. R. Cha, C. S. Choi, J. Korean J. Met. Mater., 48 (2010) 884.
2. T. Hatano, Y. Kurosawa, J. Miyake, J. Electron. Mater., 29 (2000) 611.
3. H. T. Yeom, J. Korea Inst. Surf. Eng., 4(1) (1971) 36.
4. V. A. Vasko, Tabakovic, S. C. Riever, M. T. Kief, Microelectron. Eng., 75(1) (2004) 71.
5. Mordechay Schlesinger, Milan Paunovic, Modern Electroplating, Fifth edition (2010) 59.
6. G. C. Van Tilburg, Plating Surf. Finish, 71 (1984) 78.
7. L. G. Bhatgadde, S. Mahapatra, Def. Sci. J., 38(2) (1988) 119.
8. Jack W. Dini, Dexter D. Snyder, Modern Electroplating, (2010) 59.
9. G. C. Van Tiburg, Plating Surf. Finish, 71 (1984) 78.
10. T. M. Tam, G. A. Fung, J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 874.
11. D. N. Lee, J. Korea Inst. Surf. Eng., 32(3) (1999) 131.
12. D. N. Lee, Y. K. Kim, The Metal Finishing Society of Japan, (1985) 131.
13. A. Vincenzo, P. L. Cavallotti, J. Appl. Electrochem., 32 (2002) 743.
14. W. Tang, K. Xu et al., Mater. Lett., 57 (2003) 3101.