

구리 도금층의 기계적 성질에 미치는 집합조직의 융합연구

강수영

인하공업전문대학교 금속재료과

Convergent Study of Texture on the Mechanical Properties of Electrodeposits

Soo Young Kang

Dept. of Metallurgical & Material Engineering, Inha Technical College

요약 전기 도금한 도금 층의 집합조직은 전해조건에 의해 변화하는 것으로 알려져 있다. 도금층의 집합조직은 도금층의 미세조직과 표면 형상과 관계가 있으며 도금층의 기계적인 성질에 영향을 미친다. 그러므로 도금층의 집합조직의 변화양상의 이해는 매우 중요하다. 또한 전기도금 층은 열처리 됐을 때 재결정이 일어난다. 그 재결정 집합조직은 도금 층의 초기 성장 집합조직과 다르게 된다. 전기 도금한 도금 층의 그 미세조직, 표면 형상, 집합조직과 기계적인 성질은 용액조성, 과전압, pH, 전류밀도와 용액온도 등의 전해조건에 의해 변화한다. (111)과 (110) 집합조직을 갖는 구리도금 층을 융합연구를 통해 황산 욕으로부터 얻을 수 있었다. 이 연구에서는 (110) 또는 (111) 집합조직을 갖는 구리도금 층을 황산 욕에서 얻고, 그 (110) 또는 (111) 집합조직으로의 변화와 기계적 성질을 설명할 수 있는 모델을 제시하였다.

• **주제어** : 전기도금, 표면형상, 기계적 성질, 집합조직, 구리

Abstract The texture of electrodeposits varies with deposition conditions. Texture of electrodeposits is also related to microstructure, surface morphology and mechanical properties. When the electrodeposits annealed, the recrystallization texture may be different from the original deposition texture. The surface morphology, the microstructure and the initial and recrystallization textures of copper electrodeposits vary with deposition conditions. The texture, microstructure, surface morphology and mechanical properties of electrodeposits are known to vary with electrolysis conditions, such as bath composition, over potential, pH, current density, bath temperature, etc. The (111) and (110) textures of copper electrodeposits can be obtained from copper sulfate bath. In this study, copper electrodeposits with (111) and (110) textures are obtained from a copper sulfate bath, and the change from (111) to (110) textures of copper electrodeposits can be explained.

• **Key Words** : Electrodeposits, Surface morphology, Microstructure, texture, Copper

*Corresponding Author : 강수영(sykang@inhac.ac.kr)

Received September 20, 2016

Revised October 25, 2016

Accepted December 20, 2016

Published December 31, 2016

1. 서론

구리는 전도성과 연신율이 좋고 기계적인 성질도 양호한 편이어서 널리 사용되어 왔으며 얇게 도금시킨 동박은 인쇄 회로 기판의 도체로 쓰이고 있다.

동박은 어떤 절연 기판을 쓰느냐에 따라 페놀수지 기판용과 에폭시 수지 유리섬유기판용 전해 동박으로 구분할 수 있다. 페놀수지 기판용 동박은 가정용(TV, 라디오 완구류 등) 인쇄 회로 기판에 사용하고 에폭시 수지 유리섬유 기판용은 산업용(컴퓨터, 전신전화, 교환기기, 항공기 등)에 사용한다. 페놀 수지 기판용 동박은 이미 국산화에 성공하여 양산되고 있다. 산업용에 쓰이는 동박은 사용하는 곳이 다양함에 따라 그 동박 자체에 요구되는 사양이 다양하다. 다층기판에 사용되는 고온고연신율(High Temperature Elongation : HTE) 동박, 임피던스(Impedance) 인쇄 회로 기판용에 쓰이는 LP동박, 전자부품 소형화 요구에 부합하는 극박막(Ultra-thin) 동박 등이 있다. 이처럼 전자산업이 발달함에 따라 동박의 수요가 증가하고 다양화 되고 있다. 이 다양한 수요 중에 고온에서 재결정을 필요로 하는 것이 있다[1-5].

전기 도금한 도금층의 집합조직은 전해조건에 의해 변화하는 것으로 알려져 있고, 그 미세조직과 표면 형상과 관계가 있으며 그것들의 기계적인 성질에 영향을 미친다. 그러므로 그것들의 집합조직의 변화양상의 이해는 매우 중요하다[1-7].

전기 도금층은 심한 변형을 받은 상태와 비슷하기 때문에 어닐링 됐을 때 재결정이 일어난다. 그 재결정 집합조직은 변형을 받은 금속에서와 같이 도금층의 성장 집합조직과 다르게 된다[8-12].

전기 도금한 구리 도금층이 성장방위분포는 재결정후 방위 분포와 관련이 있다는 보고가 있었는데 Tomov 등은 전기 도금한 광택 구리 도금층의 상온에서의 재결정 과정을 XRD를 이용하여 조사하였는데 재결정 전 <311>, <111>, <110>성분이 재결정후<100>, <110>, <111>성분으로 변환 되었고, 성장 집합조직의 <311> 성분이 재결정후 <100> 으로 바뀌고 <111> 성분이 <110> 으로 바뀌었다고 결론 내렸다 [13].

또 Surnev 등은 220g/l, 30g/l, 50g/l NaCl의 조성, 25°C 의 온도, 6, 8, 10 A/dm²의 전류밀도에서 전기도금을 행한 후에 다음과 같은 결론을 내렸다[14]. 재결정 집합조직은 성장 집합조직에 의존하게 되는데 전류밀도가 높은 것((100) 성분이 작음) 낮은 것의 재결정 후의 집합조

직은 각각 <100> + <221> 과 <311> + <100> + <221> 이다. 여기에서 <221> 은 <100> 재결정 성분의 쌍정 성분이다 .

Mak 등은 미세 결정립의 무진해 동도금시 불순물이 많은 시편과 적은 시편에서 어닐링 거동을 비교해 보았는데, 불순물이 적은 시편은 불순물이 많은 시편에 비해 쉽게 재결정이 되는데 재결정이 됨에 따라 (111) 성분과 (110) 성분이 감소하고 (100) 성분이 증가되었다[15].

이 연구에서는 (110) 또는 (111) 집합조직을 갖는 구리 도금 층을 황산 욕에서 얻고, 그 (110) 또는 (111) 집합조직으로의 변화와 기계적 성질을 설명할 수 있는 모델을 제시하였다.

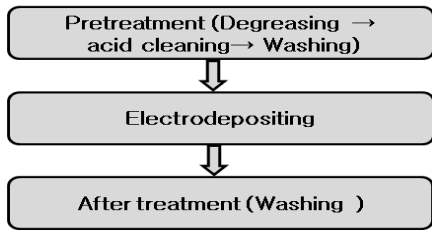
2. 실험방법

본 연구에서 사용된 음극은 1 mm 두께의 스테인레스강 (316 L)을 사용하였고, 양극으로는 불용성 양극인 납판을 사용하였다. 양극과 음극사이의 간격은 4 cm로 하였다. 용액조성은 표 1에 나타나져 있다. 스테인레스강판은 100 mm × 100 mm × 2 mm의 크기의 시편으로 가공하였다.

<Table 1> Chemical composition of Bath

composition	Temp. °C	Current Density A/dm ²
CuSO ₄ 5H ₂ O 280g/L H ₂ SO ₄ 80g/L	30	1-8

전기도금 수행온도는 30°C에서 수행하였고 전류밀도는 1-8 A/dm²에서 수행하였다. 여기에서 사용된 전기도금 공정은 그림 1에 나타내었다. 여기에 사용된 탈지는 수산화나트륨(1 wt%)를 사용하여 60 °C에서 2분 처리하였고, 산세는 황산(50 g/L)를 사용하여 60 °C 2분 처리하였다. 용액조건은 실제 양산조건과 유사하게 하여 제조하였다. 도금두께는 35 μm로 도금하였고, 도금 후 음극으로부터 박리하여 사용하였다.



[Fig. 1] Process flow chart

우선방위는 X선 회절(DMAX-2500, Rigaku)을 이용하여 측정하였다. 전기도금층의 우선방위는 집합조직분율(Texture Fraction, TF)로 표시하였다.

$$TF = \frac{I(hkl)/I_o(hkl)}{\sum [I(hkl)/I_o(hkl)]}$$

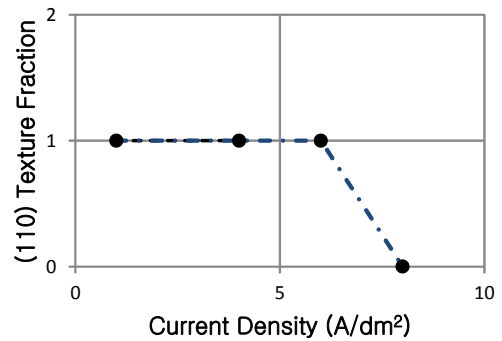
여기에서 I(hkl)는 시편의 회절강도, I_o(hkl)는 표준 분말 시편의 회절강도이다. 즉 어떤 면의 집합조직 분율이 다른 면보다 크다는 것은 어떤 면의 집합조직이 다른 면보다 발달했다는 의미이다. 인장시험은 음극으로부터 박리된 시편으로부터 서브사이즈 시험편을 제작한 후에 인장시험(lloyd, LRX-Plus)을 실시하였다.

3. 시험결과 및 고찰

3.1 시험결과

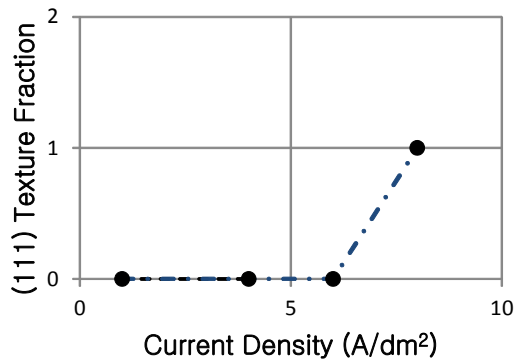
3.1.1 집합조직 분율

전기도금은 전해액온도 30℃에서 전류밀도 1-8 A/dm²에서 1 A/dm² 간격으로 수행하였다. 전기도금 된 도금 층의 X선 회절 시험 후 집합조직 분율을 계산하였다. (100) (110) (111) 면을 집합조직 분율을 계산 시 고려하였다. 모든 시편에서 (100)의 집합조직 분율은 0이었다. 그림 2에 전류 밀도에 따른 (110) 집합조직 분율을 나타내었다. 1-6 A/dm²에서는 (110) 집합조직 분율이 1이다. (110) 집합조직이 다른 면들의 집합조직보다 우선 배향되었음을 알 수 있다. 8 A/dm²에서는 (110) 집합조직 분율이 0임을 알 수 있다. 7 A/dm²에서는 시험편의 크기의 문제로 집합조직 분율을 측정하지 못했다.



[Fig. 2] (110) Texture fraction with current density

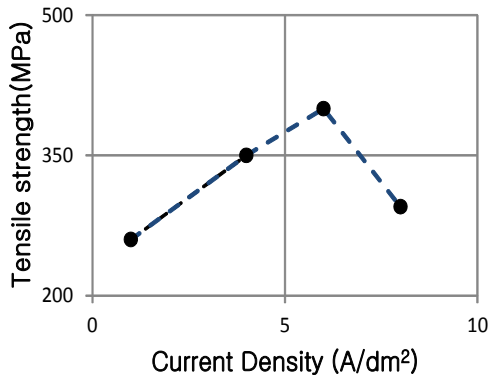
그림 3에 전류 밀도에 따른 (111) 집합조직 분율을 나타내었다. 1-6 A/dm²에서는 (111) 집합조직 분율이 0이다. (111) 집합조직이 다른 면들의 집합조직보다 우선 배향되었음을 알 수 있다. 8 A/dm²에서는 (111) 집합조직 분율이 1임을 알 수 있다. 7 A/dm²에서는 시험편의 크기의 문제로 집합조직 분율을 측정하지 못했다.



[Fig. 3] (111) Texture fraction with current density

3.1.2 기계적 성질

그림 4에 전류 밀도에 따른 인장강도를 나타내었다. 1-6 A/dm²에서는 전류밀도가 증가함에 따라 인장 강도는 증가하였다. 1-6 A/dm²에서는 (110) 집합조직이 발달되어 있는 영역이다. 7 A/dm²에서는 시험편의 크기의 문제로 인장강도를 측정하지 못했다. 8 A/dm²에서는 인장강도는 (111) 집합조직이 발달된 전류밀도이고, 인장강도의 크기는 (110)발달된 초기의 인장강도와 비슷하였다.

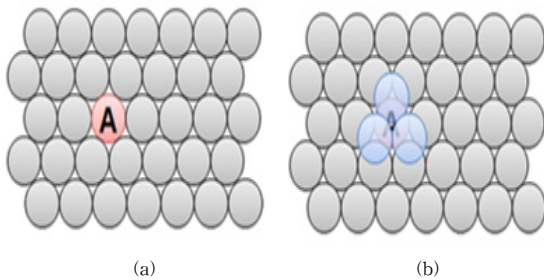


[Fig. 4] Tensile strength with current density

3.2 고찰

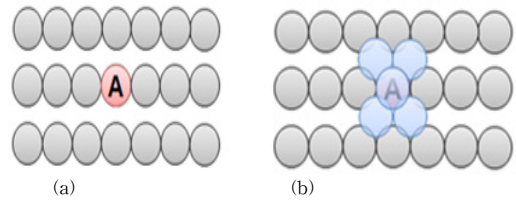
3.2.1 집합조직별 원자생성에너지

그림 5은 (111)집합조직을 가진 표면의 원자를 모사하였다. 구리는 면심 입방정 구조로 최인접원자수는 12개이다. (111)집합조직을 가진 표면의 원자를 생성하기 위해서는 위층 3개의 결합 제외하고 원자 9개와의 결합에너지가 생성되어야 한다. 원자 1개당 생성에너지는 $\epsilon \times 9$ 이다. 여기서 ϵ 는 원자간 결합에너지이다.



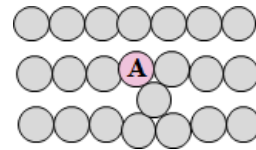
[Fig. 5] (a) Surface section and (b) that including upper layer of (111) Texture

그림 6은 (110)집합조직을 가진 표면의 원자를 모사하였다. (110)집합조직을 가진 표면의 원자를 생성하기 위해서는 기존의 원자 7개와의 결합에너지가 생성되어야 한다. 원자 1개당 생성에너지는 $\epsilon \times 7$ 이다.



[Fig. 6] (a) Surface section and (b) that including upper layer of (110) Texture

그림 7은 (110)집합조직을 가진 표면의 원자를 모사하였다. 여기서는 결함(예 : 점 결함)이 존재하는 (110)집합조직을 갖는 경우를 모사하였다. (110)집합조직을 가진 표면의 원자를 생성하기 위해서는 기존의 원자 8개와의 결합에너지가 생성되어야 한다. 원자 1개당 생성에너지는 $\epsilon \times 8$ 이다.



[Fig. 7] Surface section of (110) Texture including point defect

3.2.2 전류밀도에 따른 기계적 성질의 이해

3.1절의 시험결과를 보면 전류밀도가 1-6 A/dm²에서는 (110) 집합조직을 8A/dm²에서는 (111)집합조직을 갖는다. 이는 전류에너지가 증가하면 (전류밀도가 증가하면) 원자 1개당 생성에너지가 큰 쪽의 집합조직이 발달함을 설명할 수 있다.

전류밀도가 1-6 A/dm²에서는 (110) 집합조직이 발달하였는데 전류밀도가 증가함에 따라 인장강도가 증가한다. 이는 (110) 집합조직에 결함이 증가함에 따라 원자 1개당 생성에너지가 증가하고, 결함이 증가하면 인장강도는 증가한다는 것으로 설명이 가능하다.

전류밀도가 8A/dm²에서 인장강도가 감소하는데 이는 전류에너지를 상당부분 생성에너지로 소모한 결과로 설명할 수 있다.

4. 결론

이 연구에서는 (110) 또는 (111)집합조직을 갖는 구리 도금 층을 황산 욕에서 얻고, 그 (110) 또는 (111)집합조

직으로의 변화와 기계적 성질을 설명할 수 있는 모델을 제시하였다.

1. 1-6 A/dm²에서는 (110) 집합조직 분율이 1이다. (110) 집합조직이 다른 면들의 집합조직보다 우선 배향되었다.
2. 8 A/dm²에서는 (110) 집합조직 분율이 0, (111) 집합조직 분율이 1 이었다.
3. 1-6 A/dm²에서는 전류밀도가 증가함에 따라 인장강도는 증가하였다. 1-6 A/dm²에서는 (110) 집합조직이 발달되어 있는 영역이다.
4. 8 A/dm²에서는 인장강도는 (111) 집합조직이 발달된 저류밀도이고, 인장강도의 크기는 (110)발달된 초기의 인장강도와 비슷하였다.
5. 전류밀도가 1-6 A/dm²에서는 (110) 집합조직을 8A/dm²에서는 (111)집합조직을 갖는다. 이는 전류에너지가 증가하면 (전류밀도가 증가하면) 원자 1개당 생성에너지가 큰 쪽의 집합조직이 발달함을 설명할 수 있다.
6. 전류밀도가 8A/dm²에서 인장강도가 감소하는데 이는 전류에너지를 상당부분 생성에너지로 소모한 결과로 설명할 수 있다.
7. 전류밀도가 1-6 A/dm²에서는 (110) 집합조직이 발달하였는데 전류밀도가 증가함에 따라 인장강도가 증가한다. 이는 (110) 집합조직에 결함이 증가함에 따라 원자 1개당 생성에너지가 증가하고, 결함이 증가하면 인장강도는 증가한다는 것으로 설명이 가능하다.
8. (110) 또는 (111)집합조직으로의 변화와 기계적 성질을 설명할 수 있는 원자생성에너지 모델을 제시하였다.

plating and surface finishing., Vol.82, No. 10, pp. 67-70, 1995.

- [3] Soo-Young Kang, Dong nung Lee and jeom sick Yang, "Relationship between initial and Recrystallization texture of copper electrodeposits", plating and surface finishing., Vol.82, No. 3, pp. 76-79, 1995.
- [4] Soo-Young Kang and Dae Won Lee, "Study on Anodizing at Constant Current for Sealing Treatment of Nano-diamond Powder", J. Kor. Powd. Met. Inst., Vol. 21, No. 2, pp. 114-118, 2014.
- [5] Soo-Young Kang and Dae Won Lee, "Study on Hardness and Corrosion Resistance of Magnesium by Anodizing and Sealing Treatment With Nano-diamond Powder", J. Kor. Powd. Met. Inst., Vol. 21, No. 4, pp. 260-265, 2014.
- [6] Soo-Young Kang and Dae Won Lee, "Study on Improvement of Mechanical Properties after Heat Treatment of Hard Chromium Electrodeposits with Additives", J. Kor. Inst. Surf. Eng., Vol.47, No. 3, pp. 116-120, 2014.
- [7] Soo-Young Kang and Dae Won Lee, "Study on Improvement of Corrosion Resistance and Wear Resistance by Anodizing and Sealing Treatment with Nano-diamond Powder on aluminum", J. Kor. Inst. Surf. Eng., Vol.47, No. 3, pp. 121-127, 2014.
- [8] SangYeob Oh, "Decision Tree State Tying Modeling Using Parameter Estimation of Bayesian Method", Journal of the Korea Convergence Society, Vol. 13, No. 1, pp. 243-248, 2015.
- [9] Tae-Won Kyung, Kyung-Hun Kim, "ELN Model Development for R&D Project Quality Management", Journal of the Korea Convergence Society, Vol. 13, No. 1, pp. 289-295, 2015.
- [10] Sung-Eon Hong, "Plans for Cadastral Information Quality Improvement", Journal of digital Convergence , Vol. 13, No. 2, pp. 185-192, 2015.
- [11] Seung-Bum Kim, Hae-Sool Yang, "Real-time hacking, detection and tracking ICT Convergence Security Solutions Test and Evaluation", Journal of digital Convergence , Vol. 13, No. 4, pp. 235-246,

REFERENCES

- [1] Soo-Young Kang, "Relationship between As-deposited and Recrystallization texture of Copper Electrodeposits". Ph.D. dissertation, Seoul national University, 1994
- [2] Soo-Young Kang, Dong nung Lee and jeom sick Yang, "Relationship between texture and surface-morphology of copper electrodeposits",

- 2015.
- [12] Kwang-Ho Ko, Byung-Koo Moon, “An Experimental Study on Braking Thermal Damage of Brake Disk Cover”, Journal of digital Convergence, Vol. 13, No. 11, pp. 171-178, 2015.
- [13] I. V. Tomov, D. S. Stoychev, I. B. Vitanova, “Recovery and recrystallization of electrodeposited bright copper coatings at room temperature”, J. Appl. Electrochem., Vol.15, No. 6, pp. 879-886, 1985.
- [14] D. S. Surnev and I. V. Tomov,, “Orientation distributions by recovery behaviour in electrodeposited copper layers at room temperature”, J. Appl. Electrochem., Vol.19, No. 5, pp. 752-757, 1989.
- [15] C. Y. Mak, S. Nakahara, Y. Okinaka, H. S. Trop, and J. A. Taylor,, “Annealing Behavior of Fine Grained Electroless Copper Deposits”, J. Electrochem. Soc., Vol.140, No. 8, pp. 2363-2369, 1993.

저자소개

강 수 영(Soo-Young Kang)

[정회원]



- 1989년 2월 : 서울대학교 공과대학원 금속재료학과 (학사)
- 1991년 2월 : 서울대학교 공과대학원 금속재료학과 (석사)
- 1994년 8월 : 서울대학교 공과대학원 금속재료학과 (박사)

- 1995년 1월 ~ 1998년 8월 : 대우자동차 선임
- 1999년 10월 ~ 2001년 11월 : 일본금속연구소 STA
- 2002년 2월 ~ 2011년 7월 : 포스코 기술연구소 전임
- 2011년 9월 ~ 현재 : 인하공업전문대학교 금속재료학과 교수

<관심분야> : 표면처리, 열처리