구리 전해도금 변수의 기계적 특성 및 표면 특성에 미치는 주 효과 분석

우태규¹ · 박일송^{2,3,*} · 설경원^{2,3,*}

¹전북대학교 공과대학 사회맞춤형 산학협력선도대학육성사업단

²전북대학교 공과대학 신소재공학부

³전북대학교 공과대학 신소재개발연구센터

Main Effects of Plating Parameters on Mechanical and Surface Properties of Electroplated Copper

Tae-Gyu Woo¹, Il-Song Park^{2,3,*}, and Kyeong-Won Seol^{2,3,*}

¹Leaders in Industry-university Cooperation, College of Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 54896, Republic of Korea

²Division of Advanced Materials Engineering, College of Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 54896, Republic of Korea

³Research Center of Advanced Materials Development, College of Engineering, Chonbuk National University, Jeonju 54896, Republic of Korea

Abstract: Electroplated copper has been used as wiring in electronic circuit boards and as cathode materials for secondary batteries, and its usage has expanded into the construction industry because of its convenient production and high economic value. During the electroplating process, various parameters, such as crystal phase and size, can affect its mechanical properties and surface characteristics. Electroplating parameters were applied with the Taguchi experimental design method, and the electroplated copper layer was analyzed to observe changes in properties with various parameters. Among the parameters, current density significantly affected mechanical properties such as tensile strength and elongation. The size of the crystal grain decreased with the current density, which resulted in a 47% increase in tensile strength. Tensile strength and elongation tended to decrease when SPS(bis(3-sulfopropyl)disulfide)) was added as additives, and high elongation was observed when the hydroxyethyl cellulose(HEC)/SPS ratio was three times or more. When the concentration of sulfuric acid was high, the strongly preferred direction of crystal growth was parallel to the (111) plane.

(Received February 26, 2018; Accepted April 9, 2018)

Keywords: electroplating, parameter, current density, taguchi method, mechanical properties

1. 서 론

차세대 전자제품은 소형화, 박형화 및 경량화를 통하여 휴대의 편리성을 충족시키는 “소비자 밀착 친숙형” 제품으로 그 흐름이 변화하고 있다 [1]. 이와 같은 고객의 수요에 부응하기 위하여 보다 유연하고 표현이 자유로운 디스플레이의 소재, 최첨단 산업인 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV), 지능형 로봇산업, 친환경

에너지 산업 및 건축자재로의 활용 등 산업 전반에 걸쳐 구리 박막이 많이 사용되고 있으며, 이러한 구리 박막 제조에 대한 많은 연구가 필요하게 되었다 [2-4].

산업용으로 사용되는 구리 박막은 크게 두 가지로 압연박과 전해 도금법을 이용한 전해박으로 구분이 되며, 전해박은 압연박 대비 생산되는 폭이 넓고, 두께 및 물성 조정 등이 수월하여 경제성이 높기에 각종 소재로의 활용이 확대되고 있다. 전해 도금법에 이용 가능한 도금욕 중 황산-황산구리 전해액은 비교적 빠른 도금속도, 낮은 독성, 낮은 비용, 그리고 도금 후 박막의 유연성 및 강도가 일정함 등의 장점을 가지고 있기 때문에 전해도금용 도금욕으로 광범위하게 사용되고 있으며, 이와 관련된 많은 연구가 이루어

*Corresponding Author: Kyeong-Won Seol
[Tel: +82-63-270-2302, E-mail: kwseol@jbnu.ac.kr]

*Corresponding Author: Il Song Park
[Tel: +82-63-270-2294, E-mail: ilsong@jbnu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

어지고 있다 [4-15]. 구리 박막의 입계크기 및 구조, 표면 형상 그리고 응력은 각종 소자로 적용하기 위하여 중요하며, 이러한 특성들은 제품 성능과 신뢰성에 영향을 미칠 수 있다. 전해도금된 구리박막의 특성은 전해액의 조성, 음극 전압, 전류밀도, pH와 같은 다양한 도금 변수에 영향을 받는다 [11]. 몇 가지 전해도금에 관한 연구를 살펴보면, Shin[12] 등에 따르면 Ultra라는 첨가제를 첨가한 경우, 전착층의 잔류응력이 평균 76% 증가되고, 결정립 미세화 효과가 있다고 보고 하였다. Kim[13] 등에 따르면 구리 박막의 결정 방위가 전해질의 온도에 따라 달라지며, 젤라틴(gelatin)의 첨가로 인하여 구리 박막의 결정 방위 및 결정립의 크기에 영향을 미친다 하였다. 또한 구리 박막의 결정 방위는 부식 특성에도 직접적인 영향을 미치며, 유기 첨가제와 염화 이온을 함께 첨가할 경우, 염화 이온의 흡착층은 폴리에틸렌 글리콜(polyethylene glycol, PEG), SPS(bis (3-sulfopropyl) disulfide), 티오요소(thiourea) 등의 다양한 첨가제와 복합체를 형성하여 해당 첨가제의 흡착을 돕는다고 하였다 [14,15]. 이러한 다양한 첨가제, 전류밀도 등의 도금 변수들에 대한 개별적인 연구는 진행되고 있으나, 각 변수들 간의 복합적인 효과 및 상관관계에 대한 연구가 부족한 상황이다.

본 연구에서는 산업현장에서 주로 사용하는 첨가제 중 평활제로 하이드록시 에틸 셀룰로우스(hydroxyethyl cellulose, HEC)와 광택제로 SPS 유기첨가제의 첨가량의 변화와 황산의 농도 변화를 통하여 기계적 성질 및 표면 특성 등의 연관관계를 조사하기 위하여 다구찌(taguchi) 실험 설계법을 적용하여 실험설계 및 주 효과(main effect)를 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 도금 시스템

전해도금을 제조하기 위하여 그림 1과 같이 2 L용량의 사각 도금조를 사용하였으며, 첨가제와 Cu^{2+} 이온의 이동을 원활하게 하기 위하여 대기 공기를 2 L/min로 공급하여 전해액의 순환이 순조롭게 하였다. 도금이 진행되는 동안 막대 히터를 이용하여 온도를 $50\text{ }^{\circ}\text{C}(\pm 0.5\text{ }^{\circ}\text{C})$ 로 일정하게 유지하였다. 전극으로는 이산화이리듐(IrO_2)이 코팅된 불용성 양극과 음극으로는 순수 티타늄 판을 #600-#1200까지 순차적으로 연마하여 사용하였다. 전해액은 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 와 초순수를 이용하여 Cu 50 g/L, H_2SO_4 100~200 g/L 조성으로 제조하였고, 전극간 거리는 10 cm로 일정하게 유지하였다. 첨가제는 평활제로 HEC, 광택제로 SPS를 4수준으로 첨가하였다. 또한 도금을 진행하는 전류밀도(ASD)는 4수준으로 변수를

Fig. 1. A schematic diagram of plating bath.

Table 1. Copper plating conditions.

	Current density (A/dm ²)	Additive HEC (ppm)	Additive SPS (ppm)	H ₂ SO ₄ (g/L)
A-1	10	0	0	100
A-2	10	30	10	100
A-3	10	60	30	200
A-4	10	100	60	200
B-1	15	0	10	200
B-2	15	30	0	200
B-3	15	60	60	100
B-4	15	100	30	100
C-1	20	0	30	100
C-2	20	30	60	100
C-3	20	60	0	200
C-4	20	100	10	200
D-1	30	0	60	200
D-2	30	30	30	200
D-3	30	60	10	100
D-4	30	100	0	100

주어 실험을 진행하였으며, 다구찌 실험설계법을 적용하여 실험 조건을 설정하여 표 1에 나타내었다.

2.2 분석

전착층의 표면형상을 관찰하기 위하여 전계효과 주사전자현미경(field effect scanning electron microscopy, FESEM, SU-70, Hitachi, Japan)을 결정구조 및 결정크기 분석을 위하여 X선 회절분석법(X-ray diffraction, XRD, Dmax III-A type, Rigaku Co, Japan)을 사용하였다. 전착층의 비저항을 측정하기 위하여 4극 탐지법(CMT-SR1000N, AIT, Korea)장치를 표면조도측정기(SV-3000M4,

Fig. 2. SEM micrographs of 60 μm -thick copper foil plating tilted by 30° at the various parameters of electrolyte.

Mitutoyo, Japan)를 활용하여 표면의 거칠기를 측정하였다. 또한 동박의 인장강도와 연신율을 측정하기 위하여 구리 전착층을 타이타늄판으로부터 분리하여 IPC-TM-650 규격 크기($12.7 \times 100 \text{ mm}^2$)로 절단하여 인장시험기(AG-X, Shimadzu, Japan)를 사용하여 측정하였다. 각각의 측정된 분석결과는 Minitab 통계프로그램을 사용하여 주 효과 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 도금 변수를 적용하여 16가지 조건에서 60 μm 로 전해도금한 전착층을 30도 기울여 표면을 SEM으로 촬영한 결과이다. 첨가제 HEC와 SPS 첨가량의 비율에 따른 표면을 살펴보면, C-1, C-2의 경우 $\text{HEC} < \text{SPS}$ 첨가량으로 SPS 첨가량의 비율이 높은 경우 표면의 각뿔 형상이 두드러진다. B-3과 D-2는 $\text{HEC}:\text{SPS}$ 첨가비율이 1:1이며, 전류밀도가 높은 경우(D-2)에 표면의 거칠기가 현저히 증가하며 결정의 형상 또한 각형에서 구형태로 변화

하는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 황산의 농도 변화와도 영향이 있을 것으로 예상되나, 전류밀도가 낮은 군(A군, B군)에서 황산 농도에 따른 표면의 변화가 전류밀도가 높은 D군 대비 영향력이 적게 나타나고 있어 황산의 영향력 보다는 전류밀도의 영향력이 크다 할 수 있다. 또

Fig. 3. Main effect of surface roughness of copper plated at various parameters.

한 전류밀도가 높은 경우에 전해도금 변수에 따른 영향력이 매우 크게 나타나고 있음을 확인 할 수 있었다. 표면의 형상과 거칠기와의 관계를 관찰하기 위하여 16가지 조건에 대한 표면 거칠기를 측정하였으며, 주 효과 분석 결과를 그림 3에 나타내었다. 주 효과 분석결과에서 그래프 기울기가 급할수록, 높이 차이가 클수록 주 효과의 크기가 크다는 의미이다. 표면 거칠기에 대한 주 효과 분석 결과 표면의 결정 형상과 무관하게 표면 거칠기는 전류밀도, 첨가제, 황산농도 모든 변수에서 민감하게 반응하고 있다. 특히, 전류밀도에 대한 주 효과가 가장 크게 나타나고 있으며, 이어서 $\text{SPS} > \text{HEC} > \text{H}_2\text{SO}_4$ 순으로 민감도를 보이고 있다.

그림 4와 그림 5는 각 실험조건에 따른 인장강도와 연신율을 측정할 결과에 대한 주 효과 분석결과이다. 인장강도에 영향력이 가장 큰 인자는 전류밀도이며, 연신율에 민감한 변수는 SPS 첨가제이며 인장강도 및 연신율을 높이기 위해서는 SPS 첨가량을 10 ppm 이하의 농도가 적절할

것으로 판단된다. HEC 첨가제는 첨가량을 30~60 ppm 범위내에서 적절한 조정을 통하여 물성을 조정하는 것이 필요하다. 전류밀도는 연신율을 높이기 위하여 저전류밀도 조건에서 도금을 실시하는 것이 적절하나 산업현장에서의 생산성 및 저전류밀도에서의 높은 표면조도 등을 감안하여 적정 전류밀도를 선정하는 것이 필요하다. 인장강도와 연신율의 조정을 위한 황산의 농도는 영향력이 미비한 것으로 평가 되었다. HEC/SPS 첨가 농도비와 연신율을 비교하기 위하여 그림 6에 나타내었다. 전류밀도가 상대적으로 낮은 A군에서 HEC/SPS 비율이 클수록 연신율이 높게 나타나고 있으며(A-2 > A-3 > A-4) 전류밀도 20 A/dm² 조건인 C군에서는 HEC/SPS 비율 10배인 경우(C-4)에 10.2%의 연신율을 보이고 있다.

그림 7은 각 변수에 대한 전착층의 비저항에 대한 주 효과 분석결과이다. 전류밀도에 대한 명확한 영향력이 관측되었으나, HEC 및 SPS 첨가제의 농도와의 상관관계를

Fig. 4. Main effect of tensile strength of copper plated at various parameters.

Fig. 5. Main effect of elongation of copper plated at various parameters.

Fig. 6. Elongation of plated copper foil at HEC/SPS rate: A group 10 A/dm², B group 15 A/dm², C group 20 A/dm², and D group 30 A/dm².

Fig. 7. Main effect of resistivity of copper plated at various parameters.

Fig. 8. Main effect of orientation index(M) of (111) peak of copper plated at various parameters.

Fig. 10. Main effect of grain size of copper plated at various parameters.

Fig. 9. Main effect of orientation index(M) of (220) peak of copper plated at various parameters.

파악하기에는 역부족이었다. 또한 첨가제의 조성비에 따른 복합적인 영향력으로 인하여 적절한 조성비의 혼합이 필요하다고 판단된다.

그림 8과 그림 9는 Yoshimura[16-18] 등이 제안한 오리엔테이션 인덱스(orientation index(M)) 분석법을 적용하여 구리의 각 면간의 표면에너지의 크기가 작은 (111)면과 표면에너지가 큰 (220)면에 대한 주 효과 분석결과이다. 도금 변수에 따라 우선방위 (111)면과 (220)면이 서로 우선 성장하려는 상호 교호 작용이 있으며, 특히 황산 농도에 의한 상호작용이 확연하게 나타나고 있다. 황산의 농도가 높은 조건에서 (111)면으로 성장하려는 경향이 우선시 되고 (220)면으로의 성장하려는 경향이 감소되고 있다. 결정 성장 방위와 인장강도와의 관계를 살펴보면, 그림 5에서의 전류밀도가 증가하면서 인장강도가 증가하는 경향을 보이고 있으며, 그림 8, 9에서 전류밀도가 증가하면 (111)면으로 우선 성장하려는 경향이 감소하고 (220)면으로 우선 성장하려는 경향이 증가하고 있다. 이는 결정구조에서 상대

적으로 재료내에 저조밀 면이 많아지게 되는 (220)면으로 결정이 성장하는 경우 인장강도가 증가한다는 Kim[3] 등의 연구결과와도 일치하고 있다.

그림 10은 각 시료의 XRD 분석결과와 피크의 반폭치 값과 Scherrer's 식[19-21]을 이용하여 계산한 결정입자 크기를 도금 변수와의 주 효과 분석결과이다. 가장 높은 민감도를 보이는 변수로는 전류밀도이며, Butts[22] 등은 전류밀도가 1에서 7 A/dm²로 증가된 경우 결정립 크기가 약 1/3 정도 줄어든다고 보고하였고, Shin[23] 등은 전류밀도 증가에 의하여 결정립 크기가 약 1/10 정도로 감소한다고 하였다. 이러한 기존의 연구결과와 유사하게 이번 실험에도 전류밀도가 증가 할수록 결정립 크기가 미세하여 지는 경향을 보이고 있다. 또한 결정립의 감소는 인장강도와 상관관계가 있으며, Kim[3] 등은 홀 페치(Hall-Petch)효과에 의해 결정립이 작아지면 인장강도가 증가한다고 하였으며, 이러한 기존 연구결과와 유사하게 전류밀도가 증가하면서 결정립 크기가 감소하고 이로 인하여 인장강도가 증가되는 현상을 보이고 있다.

4. 결 론

전해도금 공정에서 다양한 변수로 인한 전착층의 물성, 결정구조, 표면 형상 등의 영향력을 알아보기 위하여 다구찌 실험 설계법을 적용하여 샘플을 제작하였고 다구찌 설계 분석을 통하여 도금 변수와의 주 효과를 분석하였다. 인장강도 및 연신율의 기계적 특성에 영향을 크게 미치는 도금 변수로는 전류밀도이며, 전류밀도가 증가할수록 결정립의 크기가 감소하고 이로 인하여 인장강도가 증가되는 현상을 보이고 있다. SPS 첨가제를 첨가하는 경우에는 인

장강도 및 연신율을 감소시키는 경향이 강하기에 최소한의 첨가량을 첨가하여 표면 거칠기를 낮추는 효과로 활용하는 것이 타당하다. 연신율이 높은 전착층을 얻고자 한다면 HEC/SPS 첨가비를 3배 이상으로 첨가하여 연신율을 확보하고 적정 인장강도를 갖는 전착층을 확보하는 것이 적절한 것으로 판단된다. 또한 전착층을 (111)면에 평행한 면으로 우선성장 시키고자 한다면 황산의 농도가 낮은 것 보다는 높게 유지하는 것이 적절하다. 연신율이 높은 전착층을 제조하고자 한다면 저전류밀도에서 제조를 진행하는 것이 적절하나, 산업현장에서 생산성을 고려한다면 20 A/dm²의 조건에서 황산 농도는 높게, HEC/SPS 첨가량 비를 3~10 범위 내에서 조절을 하는 것이 적절하리라 판단된다.

감사의 글

이 논문은 2017년도 전북대학교 신입교수 연구비 지원에 의하여 연구되었음. 이에 대학 관계자 여러분께 감사드립니다.

REFERENCES

1. D. Y. Shin, D. Y. Park, and B. K. Koo, *J. Korean Inst. Surf. Eng.* **42**, 145 (2009).
2. H. C. Jung, G. H. Kim, H. S. Hong, and D. W. Kim, *J. Kor. Powd. Metall. Instit.* **17**, 175 (2010).
3. M. H. Kim, H. R. Cha, C. S. Choi, J. M. Kim, and D. Y. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **48**, 884 (2010).
4. S. H. Kim, D. H. Shin, Y. S. Choi, J. G. Kim and S. H. Kim, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **43**, 538 (2005).
5. C. C. Hu and C. M. Wu, *Surf. Coat. Tech.* **176**, 75 (2003).
6. V. S. Donepudi, R. Venkatachalapathy, P. O. Ozemoyah, C. S. Johnson, and J. Prakash, *Electrochem. Solid-State. Lett.* **4**, C13 (2001).
7. A. Kudelski, M. Janik-Czachor, J. Bukowska, M. Dolata, and A. Szummer, *J. Mol. Struct.* **483**, 245 (1999).
8. A. I. Danilov, J. E. T. Andersen, E. B. Molodkina, Yu. M. Polukarov, P. Moller, and J. Ulstrup, *Electrochim. Acta* **43**, 733 (1997).
9. N. Ikemiya, S. Miyaoko, and S. Hara, *Surf. Sci.* **327**, 261 (1995).
10. T. G. Woo, I. S. Park, W. Y. Jeon, E. K. Park, K. H. Jung, H. W. Lee, and K. W. Seol, *Korean J. Met. Mater.* **48**, 951 (2010).
11. A. Vicenzo and P. L. Cavallotti, *J. Appl. Electrochem.* **32**, 743 (2002).
12. D. Y. Shin, D. Y. Park, and B. K. Koo, *J. Korean Inst. Surf. Eng.* **42**, 145 (2009).
13. M. H. Kim, H. R. Cha, C. Choi, H. S. Kim, and D. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **48**, 757 (2010).
14. W. P. Dow, H. S. Huang, M. Y. Yen, and H. H. Chen, *J. Electrochem. Soc.* **152**, C77 (2005).
15. H. C. Kim, M. J. Kim, S. Choe, T. Lim, K. J. Park, K. H. Kim, S. H. Ahn, S. K. Kim, and J. J. Kim, *J. Electrochem. Soc.* **161**, D749 (2014).
16. S. Yoshimura, S. Yoshihara, T. Shirakashi, and E. Sato, *Electrochim. Acta* **39**, 589 (1994).
17. A. Ibanez and E. Fatas, *Surf. Coat. Tech.* **191**, 7 (2005).
18. T. G. Woo, *Korean J. Met. Mater.* **54**, 681 (2016).
19. B. D. Cullity and S. R. Stock, *Elements of X-ray diffraction, third ed.*, p.170, Pearson Education, New Jersey (2001).
20. S. H. Lee and N. J. Park, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **44**, 556 (2006).
21. H. S. Kim, H. B. Oh, H. H. Ryu, and W. J. Lee, *Korean. J. Met. Mater.* **53**, 512 (2015).
22. A. Butts and V. DeNora, *T. Electrochem. Soc.* **79**, 163 (1941).
23. D. Y. Shin, D. Y. Park, and B. K. Koo, *J. Korean Inst. Surf. Eng.* **42**, 145 (2009).