고전류밀도에서의 첨가제 초기 거동 및 동박의 기계적 특성

우태규^{1,2} · 박종재³ · 박일송^{4,*}

¹전북대학교 유연인쇄전자공학과

²전북대학교 로스알라모스연구소-전북대학교 한국공학연구소

³전북대학교 금속공학과

⁴전북대학교 신소재공학부

Initial Behavior of Additives and Mechanical Properties of Copper Foils on High Current Density

Tae-Gyu Woo^{1,2}, Jong-Jae Park³, and Il-Song Park^{4,*}

¹Graduate School of Flexible and Printable Electronics, Jeonbuk National University, Jeonbuk 54896, Republic of Korea

²LANL-CBNU Engineering Institute Korea, Jeonbuk National University, Jeonbuk 54896, Republic of Korea

³Metallurgy Engineering, Jeonbuk National University, Jeonbuk 54896, Republic of Korea

⁴Division of Advanced Materials Engineering, Research Center for Advanced Materials Development, Jeonbuk National University, Jeonbuk 54896, Republic of Korea

Abstract: In this study, we studied the surface and mechanical properties of multiple additives as well as the initial plating properties of individual additives. With the individual additive groups, copper crystals tended to converge at a stage above the critical amount of additive. When chloride ions were added, large crystals formed at several places on the surface. Thereafter, small crystals were attached to and grew on the surface of the large crystals. When collagen and JGB (Janes Green B) were added individually, the crystals were more uniformly distributed on the surface as compared with the group with added chloride ions. In addition, starlike crystals were grown depending on the amount of addition. It was necessary to use multiple additives, which is why it is difficult to make a uniform surface layer with individual additives. Large crystals of more than 10 μm formed unevenly on the surface treated with multiple additives of chloride ions and MPSA (3-mercapto-1-propane sulfonic acid). Large crystals disappeared on the surface treated with additional collagen along with multiple additives. However, valley like shapes were observed on this surface, due to the large crystals. But, addition of JGB additives to this reduced the valley and formed a uniform plating layer. MPSA and 20 ppm of collagen were added as multiple additives, grain sizes increased by 93.5% (220 peak) and 172.3% (311 peak) compared with the non-additive group. As a result, tensile strength decreased by 24.5% and elongation increased by 17.8%. The crystal size was reduced 25.0% on average by the addition of 10 ppm JGB, which contributed to a 5.4% increase in tensile strength and a 16.0% decrease in elongation. The grain size and surface properties could be controlled by adding multiple combinations of additives. As a result, It was confirmed that mechanical properties could be controlled by the proper amount and the optimum combination of additives.

(Received November 3, 2020; Accepted November 18, 2020)

Keywords: mechanical properties, copper foil, organic additive, surface roughness, electroplating

1. 서 론

- 우태규·박일송: 교수, 박종재: 박사과정

*Corresponding Author: Il-Song Park

[Tel: +82-63-2294, E-mail: ilsong@jbnu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

4차 산업혁명의 다양한 산업발전분야 중 하이브리드 전기 자동차(HEV), 친환경 에너지산업, IT, 지능형 로봇산업 등의 발전에 따라 이들의 핵심 부품인 이차전지 음극 소재의

성능 향상이 절실히 요구되고 있다 [1]. 이차전지의 음극재료로 사용되는 동박은 electromigration(EM)에 대한 우수한 저항성 및 열 전도성, 기계적 물성의 우수성, 낮은 전기저항($1.67 \mu\Omega\text{-cm}$) 등의 장점으로 인하여 사용이 확대되고 있다. 특히 전해동박은 압연박 대비 사용처에 맞게 두께 및 길이 조절이 용이하며 생산할 수 있는 폭이 넓어 상대적으로 생산비용이 적게 들어 동박 생산 방식으로 적합하다 [2-6].

전해도금법에 주로 이용되는 도금액 중 황산-황산구리 전해액은 낮은 독성, 비교적 빠른 도금속도, 낮은 생산비용, 그리고 도금 후 박막의 유연성 및 강도 균일성 등의 장점을 가지고 있어 동박 생산 도금액으로 널리 사용되고 있다 [7-9]. 일반적으로 전해동박의 제조공정에서 음극재료로는 타이타늄 드럼(Ti drum)을 이용한다. 타이타늄은 도금 후 박리제 없이 박막을 쉽게 떼어 낼 수 있고 황산-황산구리 전해액 내에서 부식에 대한 저항성이 크기에 사용 후에 많은 처리를 하지 않고 재사용할 수 있다는 장점을 가지고 있기 때문에 도금공정에서 널리 사용되고 있다 [10]. 전해도금법을 이용하여 동박 제조 시 표면 형상과 구조 및 전기적 특성에 미치는 인자로는 전해액 순도, 전극 간격, 유속, 도금액의 온도, 음극 전압, 교반조건, 전류파형, 전류밀도 등의 다양한 공정변수가 있으며, 사용하는 소재의 조건에 따라 유기첨가제를 첨가를 통해 동박의 특성을 제어하는 것이 가능하다 [6,11-15]. 또한 생산량 증가를 위하여 고전류밀도에 적용 가능한 첨가제 개발이 매우 중요해지고 있다. 전해액에 첨가된 ppm단위의 적은양의 유기 첨가제(분자)는 높은 휘도를 갖는 균일한 전착층 형성을 촉진시키고, 전해동박 구조 및 기계적 특성에 영향을 미친다 [16]. 그러나 높은 전류밀도의 연속 전해도금 공정에서 첨가제에 의한 구리의 핵생성 및 결정성장이 어떻게 이루어지는지에 대한 메커니즘은 아직 규명되지 않은 부분이 많다.

전해도금 제조조건에서 구리의 핵생성과 결정성장에 대한 수행된 연구에 대하여 살펴보면, Dutra 및 Lee등[17, 18]은 젤라틴과 염소이온을 첨가하여도 구리의 핵생성 기구에 미치는 효과는 미비하지만 첨가제와 교반에 의해서 구리결정의 미세구조와 기계적 성질, 표면밀도 그리고 결정성장 방위 등은 변한다고 보고하였다. 그러나 Stantke [19]의 실험결과 젤라틴은 전해액 내에서 초기에는 억제제 역할을 하지만 10~50분이 경과한 이후에는 이러한 분극효과가 상당히 감소한다고 하였다. Kim 등[4,20]은 젤라틴과 싸이오요소(thiourea)는 구리 박막의 표면조도 및 거칠기를 개선하기 위해 목적 및 구리박막의 부식방지를 위한 첨가제로 사용한다하였다. Park 등[21,22]은 JGB(Janes Green

B)는 Cl^- 과 NH_4^{++} 로 이루어져 있으며, 구리 전착물과 NH_4^{++} 이온은 돌출부에 우선적으로 흡착하여 돌출부에서의 구리이온의 전착을 억제하는 동시에, 함몰부에서의 구리이온의 전착을 유도하여 평탄한 구리 도금층을 만든다. 그러므로 적절한 JGB 첨가제의 첨가는 구리 전착층 표면을 평탄하게 만들 수 있다하였다. Cl^- 은 구리 전착층 표면에 흡착하여 구리 이온과 전착층 표면의 거리를 줄여주는 가교 역할을 하며 Cl^- 의 흡착층은 구리 환원중 속도결정단계인 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 반응의 전하전달 속도를 촉진하여 구리 환원 속도를 가속한다 [23,24]. 또한 유기 첨가제를 염화이온과 함께 첨가할 경우, 염화이온의 흡착층은 싸이오요소, PEG, SPS 등의 다양한 첨가제와 복합체를 형성하여 첨가제의 흡착을 돕는다하였다 [25-26]. 유기첨가제는 이미 도금의 산업화와 더불어 표면 단차와 표면 너울을 감소시켜 평탄한 도금층을 형성하도록 도와주는 평탄제(leveler), 전착 속도를 억제하는 억제제(inhibiter, suppressor, carrier), 구리 전착 속도를 증가시키는 가속제(accelerator, brightener) 등으로 사용되어 왔으나, 대부분 현상적 결과를 바탕으로 경험적으로 적용되었으며 도금액 내에서 유동에 의한 첨가제의 흡착 및 전기화학적 특성에 대한 고찰은 상당히 제한적이다. 또한 대부분의 연구들은 실제 조업조건과는 차이가 있는 10 ASD 이하의 낮은 전류밀도에서 수행되었을 뿐만 아니라, 억제제와 평탄제와의 조성비에 대한 상관관계 또한 규명되지 않았다. 이에 본 연구에서는 높은 전류밀도에서 콜라겐과 JGB 첨가량에 따른 초기 분극현상과 이러한 분극현상으로 인한 전착층의 표면 특성 및 기계적 성질을 파악하였다.

2. 실험 방법

전해도금 제조를 위하여 황산-황산구리 도금액을 사용하였으며, 다양한 첨가제 중 가속제로는 MPSA(3-mercaptoprop-1-propane sulfonic acid)을 평탄제는 JGB를 그리고 억제제는 콜라겐(MW: 16,000~20,000)을 사용하였다(표 1). 개별첨가제에 대한 첨가량 테스트를 진행한 이후 첨가제를 혼합하여 테스트를 진행하였다. 양극으로는 불용성 양극(IrO_2/Ti)을 사용하였으며, 음극으로는 타이타늄판(99.9%)을 #600 ~ #1500까지 순차적으로 연마하여 사용하였다. 개별 첨가제의 첨가량에 따른 분극전압 측정을 위하여 1 cm^2 크기의 원형이 노출되도록 음극을 제조하였으며, 복합적인 첨가제 영향 평가를 위하여 $50 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 크기의 기판을 사용하였다. 음극과 양극의 극간거리는 10 cm로 일정하게 유지하였고 도금이 진행되는 동안 도금액 온도는

Table 1. Chemical ingredients in the electroplating baths.

Chemical Reagent	Composition
Copper (Cu)	0.79 M
Sulfuric acid (H ₂ SO ₄)	1.00 M
Accelerator (MPSA)	0 ~ 60 ppm
Hydrochloric acid (HCl)	0 ~ 60 ppm
Inhibitor (Collagen)	0 ~ 60 ppm
Leveler (JGB, Janus Green B)	0 ~ 60 ppm

50 °C(±0.5 °C)로 유지하였다. 전류인가는 정전류 모드 방식으로 20 ASD(A/dm²)로 진행하였으며, 물성분석을 위하여 12 µm 두께가 되도록 전착시켰다. 도금층의 표면형상 관찰과 결정립 크기를 분석하기 위하여 주사전자현미경 (FESEM, SU-70, Hitachi, Japan), X선 회절분석기(Dmax III-A type, Rigaku Co., Japan)를 사용하였다. 또한 기계적 성질 측정을 위하여 IPC-TM-650 규격에 맞게 전착층을 타이타늄 판으로부터 분리하여 12.7 mm × 100 mm 크기로 절단하고, 인장시험기(AG-X, Shimadzu, Japan)를 사용하여 인장강도와 연신율을 측정하였다. 인장강도 테스트는 6회를 측정하였으며 측정값은 Minitab 프로그램을 사용하여 통계 처리하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 개별 첨가제의 초기 전압

그림 1은 첨가제를 첨가하지 않은 황산-황산구리 기본욕에 염화이온을 농도를 달리하여 초기 0.2초 전해도금을 진행하는 동안의 전압 변화를 나타낸 결과이다. 염화이온의

Fig. 1. Potential performance of the electrolyte at Cl⁻ ion additive with different concentrations.

첨가시 첨가제를 투여하지 않은 무첨가군 대비 전압은 전반적으로 상승하였다. 첨가 농도별로는 첨가량이 10 ppm인 경우에 가장 높은 전압을 보였고, 첨가량이 증가하면서 전압이 감소하여 40 ppm 이상의 조건에서는 유의차가 없었다. 염화이온은 구리 전착층 표면에 흡착하여 구리 이온과 전착층 표면의 거리를 줄여주는 가교 역할을 하기 때문에 적은 양은 10 ppm 첨가시에는 표면의 일부 영역에서 구리이온과 결합을 하려고하기 때문에 전압이 상승하였고, 첨가량이 증가하면서 기지 표면의 여러 영역으로 염화이온이 분포되어 구리이온과 결합하기 때문에 전압이 낮아진다 40 ppm이상의 조건에서는 더 이상 변화가 관찰되지 않는 것으로 생각된다.

그림 2는 염화이온의 첨가량을 달리하여 0.2초 동안 도

Fig. 2. SEM images of titanium surface tilted by 30°. Coppers were plated for 0.2 seconds at the addition of various Cl⁻ ion concentrations.

Fig. 3. SEM images of copper plating tilted by 30°. Coppers were plated for 0.2 seconds at the addition of 0 ppm (left) and 10 ppm Cl⁻ ion (right).

금한 표면을 관찰한 결과이다. 아무런 첨가제를 추가하지 않은 무처리 군의 경우 1 µm 이하의 구형 결정들이 표면에 형성되고 있으며, 염화이온대비 기지 표면에 넓게 분포하여 결정이 형성되고 있다. 염화이온을 첨가한 경우에는 전체적으로 결정들이 응집해서 형성되는 경향이 있으며, 표면에 큰 결정이 존재하고 주변으로 작은 결정들이 생성되는 형태로 결정의 크기가 균일하지 않는 특성을 보이고 있다. 또한 결정의 표면을 확대하여 관찰한 결과 무처리 군의 경우 구리 결정의 표면이 매끄러운 반면 염화이온을 첨가한 경우에는 큰 결정 표면에 작은 결정들이 많이 붙어있는 형태를 보이고 있다 (그림 3).

MPSA첨가제의 첨가량을 달리하여 첨가하여 0.2초 도금 시간동안의 전압의 변화를 그림 4에 나타내었다. MPSA첨가제를 첨가한 경우 무첨가 대비 전반적으로 전압이 높게 형성되었고 MPSA첨가량별로 살펴보면, 10 ppm 첨가 시 높게 형성되던 전압이 첨가량이 40 ppm까지 서서히 감소하다 60 ppm의 경우에는 10 ppm보다 높은 전압을 보이고

Fig. 4. Potential performance of the electrolyte at MPSA additive with different concentrations.

있다. 그러나 MPSA 60 ppm을 첨가한 경우를 제외하고는 염화이온을 첨가하였던 조건대비 낮은 전압을 보이고 있다. 표면을 관찰한 결과인 그림 5를 보면 첨가량이 10 ppm보다 증가되면서 결정이 뭉치는 현상을 보이고 있으며, 표면에서 별모양의 결정들이 형성되고 있다. MPSA 60 ppm을 첨가한 경우 그림 4에서 전압이 증가한 원인으로는 결정들이 표면에 고르게 형성되지 못하고 일부에서 결정이 크게 성장하기 때문에 전압이 증가된 것으로 보인다. 또한, 염화이온과 MPSA를 첨가한 경우 결정이 표면에 고르게 분포하려는 경향 보다는 결정과 결정이 서로 응집하려는

Fig. 5. SEM images of titanium surface tilted by 30°. Coppers were plated for 0.2 seconds at the addition of various MPSA concentrations.

Fig. 6. Potential performance of the electrolyte at Collagen additive with different concentrations.

경향이 강해지는 것으로 보인다.

억제제인 콜라겐을 첨가한 경우의 전압을 그림 6에 나타내었으며, 콜라겐을 10 ppm 첨가한 경우에는 무첨가군 대비 전압이 낮게 형성이 되었다. 그러나 20 ppm 이상의 조건에서는 무첨가군 대비 전압이 높게 형성이 되었고 30 ppm에서 최대치를 보이고 전압이 감소하였다. 또한 콜라겐을 30 ppm 첨가한 경우의 다른 첨가제를 첨가하여 실험한 결과와 비교 시 가장 높은 전압을 보이고 있다. 이러한 표면의 형상을 그림 7에서 비교 시 콜라겐의 첨가량 10~20 ppm 인 경우에는 구형 형태의 결정들이 표면에 존

Fig. 8. Potential performance of the electrolyte at JGB additive with different concentrations.

재하나, 30 ppm 이상의 조건에서는 결정들이 응집되고 결정위에 결정이 성장하여 별모양의 결정이 표면에 존재하고 있다. 콜라겐이 기지 표면에 흡착되어 구리 이온의 이동을 원활하지 못하게 하여 결정위에 또 다른 결정들이 생성, 성장하는 형상을 보이고 있으며, 구리이온의 이동을 원활하지 못하게 하는 작용으로 그림 6에서 높은 전압을 나타내게 하는 원인으로 파악된다.

평탄제인 JGB 첨가제를 첨가한 도금욕에서 도금을 진행하는 동안의 전압을 그림 8에 나타내었으며, JGB 첨가량이 증가하면서 전압이 상승하다 30 ppm인 조건에서 가장 높은 전압을 보이고 있으며, 이후 전압이 감소하는 경향을

Fig. 7. SEM images of titanium surface tilted by 30°. Coppers were plated for 0.2 seconds at the addition of various collagen concentrations.

Fig. 9. SEM images of titanium surface tilted by 30°. Coppers were plated for 0.2 seconds at the addition of various JGB concentrations.

보이고 있다. 앞서 다른 첨가제에서도 알 수 있듯이 전압이 높은 경우 결정들이 응집하는 현상을 보이고 있고, JGB 첨가제의 경우에는 전압이 가장 높은 조건(30 ppm)에서 결정들이 응집되는 현상을 관찰할 수 있다(그림 9). 또한 큰 결정의 표면에서 다수의 미세 결정들이 생성되고 성장이 이루어지고 있다. 개별적으로 첨가제를 첨가한 경우 첨가제 종류별 초기 전압 차이가 있으며, 첨가제별 최대 전압에 도달하는 첨가량에도 차이를 보이고 있다. 그러나 표면이 균일한 도금층을 얻기 위해서는 개별 첨가제만으로는 제조가 어렵기에 이러한 첨가제의 혼합에 대한 연구가 추가적으로 필요하다.

개별첨가제 테스트 결과에서 염화이온은 첨가량에 따라

전압이 변화가 적은 40 ppm을 선정하였고, 가속제인 MPSA의 경우 도금이 진행되면서 분해가 되기에 전압 변화가 적은 40 ppm을 억제제인 콜라겐의 경우에는 전압 상승폭이 급격히 변화하였던 20 ppm, 30 ppm을 선정하였다. 또한 평탄제인 JGB는 응집현상이 다소 적은 10 ppm을 선정하였다. 표 2는 복합첨가제의 조건과 0.2초간 도금이 이루어지는 과정에서의 전압을 나타낸 것이다.

표 2에서의 초기 전압은(0.07~0.12초 구간의 전압 평균) 무첨가군 대비 염화이온과 가속제를 첨가한 (b)군의 경우 전압이 약 11% 증가하였으며, 여기에 추가로 억제제인 콜라겐을 20 ppm 첨가한 경우에는 전압 변화가 미미하였으나 30 ppm을 첨가한 경우에는 무첨가 대비 약 17% 증가

Table 2. Additives conditions and potential of copper plated for 0.2 seconds.

	Cl (ppm)	MPSA (ppm)	Collagen (ppm)	JGB (ppm)	Potential (V)
(a)	0	0	0	0	
(b)	40	40	0	0	
(c)	40	40	20	0	
(d)	40	40	30	0	
(e)	40	40	20	10	
(f)	40	40	30	10

Fig. 10. SEM images of titanium surface tilted by 30°. Coppers were plated for 0.2 seconds at the addition of various additives concentrations.

로 증가폭이 매우 크게 나타나고 있다. 이러한 전압 상승 효과는 평탄제인 JGB 첨가제를 10 ppm 첨가한 경우에 최대치로 무첨가군 대비 약 21% 전압 상승이 나타났다. 그림 10은 0.2초간 도금한 표면의 결정 형상을 관찰한 결과이다. 무첨가군 대비 염화이온과 MP5A를 복합적으로 첨가한 경우 결정 크기가 증가하였으며 1 μm 이상의 결정과 2 μm 이상의 결정이 표면에 분포하고 있으며, 억제제를 첨가한 (c), (d)에서 결정이 크기가 감소하였다. 이러한 결정의 크기 감소는 평탄제 JGB를 첨가한 (e), (f)군에서도 확인 할 수 있었다. 이러한 초기의 결정립의 감소는 향후 물성에서 영향이 있을 것으로 생각된다.

12 μm 두께의 도금 표면층의 형상을 관찰한 결과를 그림 11에 나타내었다. 초기 핵생성과정에서 보면 표면에 결정의 크기가 크게 존재하였던 (b)군에서 표면에 1 μm 이상의 큰 결정들이 존재하였고, 무첨가군 (a)조건에서는 표면에 (b)조건보다는 작으나 저배율(1,000배)에서도 관찰이 될 정도의 결정이 표면에 존재함을 확인 할 수 있었다. 억제제를 추가한 (c), (d)군에서는 표면의 결정이 확인되지는 않았으나, 표면이 평탄하지 않고 골이 존재하였다. 평탄제를 첨가한 경우 이러한 골은 줄어들고 평탄한 도금 층을 얻을 수 있었다. 따라서 평탄한 도금을 얻고자 한다면 평탄제 첨가가 필요함을 확인 할 수 있었다. 이러한 표면층

Fig. 11. SEM images of copper foil tilted by 30°. Copper foils were plated for 12 μm at the addition of various additives concentrations.

Fig. 12. Crystallite size evolution of electroplated copper layer with additives concentrations in the solutions.

의 형상과 결정립의 크기는 기계적 성질에도 영향을 미칠 것이다.

결정의 크기를 확인하기 위하여 XRD분석 장비를 이용하여 측정한 결과를 Scherrer식으로 알려져 있는 식 (1)을 이용하여 결정립 크기를 구하였고 [31,32], 이 결과를 그림 12에 나타내었다. 여기서 λ 는 XRD 장비의 구리 타겟 파장 0.154056 nm, B는 시편에서 각각 측정된 반가폭, θ 는 회절피크의 위치의 2 θ 의 반절인 값이다.

$$t = \frac{0.89 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

첨가제를 첨가하지 않은 (a)군 대비 가속제를 첨가한 경우 결정립 크기가 방위별 10.8~40.0% 증가하였고, 억제제를 20 ppm 첨가한 경우 결정방위별 가장 큰 결정립 크기를 보이고 있으며, 무첨가 (a)군 대비 (111)방위는 8.5%, (311)방위는 172% 결정립 크기 증가가 있었다. 오히려 억제제 30 ppm을 첨가한 경우 20 ppm을 첨가한 (c)조건보다

결정립 크기가 감소하였다. 평탄제를 첨가한 경우에는 이러한 결정립 크기가 크게 감소하여 무첨가군 대비 결정방위별 13.5~39.8%가 감소하였다. 이러한 현상은 평탄제는 억제제와 마찬가지로 도금을 억제하기 위해 도금 표면에 흡착하게 되고, 평탄제의 흡착능력이 억제제, 촉진제보다 강하기에 도금층의 성장을 억제하여 결정립의 크기를 감소시킨다 [11,27-30]. 또한 결정립의 크기 변화는 기계적 성질에도 영향을 미치기에 이러한 특성을 분석한 결과를 그림 13에 나타내었다.

억제제를 추가하여 결정립 크기가 증가하였던 (c), (d)군에서 인장강도가 가장 낮고 연신율은 높게 나왔다. 억제제 첨가량에 의한 영향은 p-value 값이 0.059로 유의차 여부를 판단하기에는 모호하나 연신율의 경우에는 p-value 값이 0.108로 유의한 차이가 없었다. 평탄제를 복합적으로 첨가한 (d), (f)군의 경우 결정립의 감소로 무첨가군 대비 수치상으로 인장강도가 증가하였으나, p-value값은 0.283으로 유의한 차이는 없었다. 그러나 연신율은 감소함을 확인할 수 있다(p-value: 0.006). 또한 억제제를 첨가하였던 (c), (d)군과 비교시 인장강도는 27.6~39.6% 증가하였고, 연신율은 28.7~37.5% 감소하였다. 도금층의 파단면을 관찰 결과를 그림 14에 나타내었으며, 무첨가군과 가속제를 첨가한 (b)조건에서는 결정립이 인장방향으로 길게 변형되어 파단면 부근이 얇아지는 shear-lip과 같은 형태의 파단면이 관찰되었다. 또한 억제제를 첨가한 (c), (d) 조건에서도 shear-lip의 형상이 보이나, 평탄제를 첨가한 조건에서는 이러한 파단면이 관찰되지 않았다. 초기 핵생성의 영향과 결정립의 성장에 의한 결정립 크기의 영향으로 기계적 성질에 영향을 미치는 원인으로 작용한 것으로 보인다.

4. 결 론

도금 현장에서 사용되고 있는 고전류밀도 전해도금 조건

Fig. 13. Tensile strength(left) and elongation(right) of electroplated copper layer with additives concentrations in the solutions.

Fig. 14. Fractographs of electroplated copper layer with additives concentrations in the solutions.

에서 억제제와 평탄제 첨가에 의한 표면특성, 구조적 특성 변화를 확인하기 위하여 콜라겐과 JGB의 양을 변화시켜 첨가한 후 도금층에 대한 연구를 진행하였다.

1. 염화이온 및 가속제인 MPSA를 단독으로 첨가한 경우 무첨가 조건 대비 전압은 전반적으로 높게 형성 되었으며, 30~40 ppm 구간에서는 첨가량에 대한 전압 변화가 감소하였다. 또한 첨가량이 증가 할수록 결정들이 응집해서 형성되는 경향이 있으며, 표면에 큰 결정이 존재하고 주변으로 작은 결정들이 생성되는 형태로 결정의 크기가 균일하지 않는 특성을 보이고 있다.

2. 억제제인 콜라겐을 30 ppm 첨가한 경우의 다른 첨가제를 개별 첨가하여 실험한 결과와 비교 시 가장 높은 전압이 나타났으며, 평탄제인 JGB 첨가량이 증가하면서 전압이 상승하다 30 ppm인 조건에서 가장 높은 전압을 보이고 있다. 콜라겐 및 JGB 첨가제의 경우에도 다른 첨가제와 같이 일정 이상의 첨가량이 첨가되면 결정들이 응집되고 결정위에 결정이 성장하여 별모양의 결정이 표면에 존재하였다.

3. 첨가제를 개별적으로 첨가한 경우 표면에 균일한 핵생성 및 결정성장에는 어려움이 있기에 복합적인 첨가제 첨가가 필요하며, 무첨가 조건대비 4가지 첨가제를 모두 첨가한 조건에서 초기 핵생성 및 성장단계에서 표면에 균일하게 결정이 분포되었고, 12 μm 두께의 도금층에서도 평활한 표면을 얻을 수 있었다.

4. 콜라겐을 첨가한 경우에는 전체적으로 결정립 크기를 증가시키는 효과가 있었으며, JGB를 첨가한 경우에는 결정립을 감소시키는 효과가 있었다. 이러한 결정립의 크기

변화는 기계적 성질에 영향을 주었다. 결정립의 크기가 증가한 경우 인장강도는 감소하였으나 연신을 증가 요인이 되었으며, 반대로 결정립의 크기가 감소한 경우에는 인장강도는 증가하였으나, 연신율이 감소하였다.

본 연구를 통하여 개별첨가제의 첨가량에 따른 초기전압을 확인 할 수 있었으며, 개별 첨가제를 통하여 평활한 도금층을 형성하기에는 어려움이 있음을 확인 할 수 있었다. 또한 첨가제에 따라 결정립 크기를 제어할 수 있으며, 적절한 비율을 적용하여 원하는 물성을 제어 할 수 있음을 확인 할 수 있었다.

REFERENCES

1. H. C. Jung, G. H. Kim, H. S. Hong, and D. W. Kim, *J. Kor. Powder Metall. Inst.* **17**, 175 (2010).
2. B. S. Min, W. S. Chung, and I. G. Kim, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **40**, 1281 (2002).
3. S. H. Lee and N. J. Park, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **45**, 377 (2007).
4. M. H. Kim, H. R. Cha, C. S. Choi, J. M. Kim, and D. Y. Lee, *Korean. J. Met. Mater.* **48**, 884 (2010).
5. T. G. Woo, *Korean. J. Met. Mater.* **54**, 681 (2016).
6. T. G. Woo and I. S. Park, *Korean. J. Met. Mater.* **58**, 41 (2020).
7. C. C. Hu and C. M. Wu, *Surf. Coat. Tech.* **176**, 75 (2003).
8. N. Ikemiya, S. Miyaoko, and S. Hara, *Surf. Sci.* **327**, 261 (1995).
9. T. G. Woo, I. S. Park, K. H. Jung, K. S. Son, R. Song, M. H.

- Lee, Y. K. Hwang, and K. W. Seol, *Korean J. Met. Mater.* **50**, 237 (2012).
10. M. H. Lee, E. K. Park, T. G. Woo, I. S. Park, Y. M. Yoon, and K. W. Seol, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **46**, 747 (2008).
 11. C. M. Park, U. H. Lee, and H. J. Lee, *Korean. J. Met. Mater.* **54**, 469 (2016).
 12. P. V. Brande and R. Winand, *Surf. Coat. Technol.* **52**, 1 (1992).
 13. Z. Zhou and T. J. O'Keefe, *J. Appl. Electroch.* **28**, 461 (1998).
 14. M. L. Sartorelli, A. Q. Schervenski, R. G. Delatorre, and P. Klauss, *Phys. Stat. Sol.* **187**, 91 (2001).
 15. J. J. Yang, Y. L. Huang, and K. W. Xu, *Surf. Coat. Technol.* **201**, 5574 (2007).
 16. V. A. Vas'ko, I. Tabakovic, S. C. Riemer, and M. T. Kief, *Micro. Engn.* **75**, 71 (2004).
 17. A. J. B. Dutra and T. J. O'keefe, *J. Appl. Electrochem.* **29**, 1217 (1999).
 18. Y. K. Lee and T. J. O'keefe, *JOM* **54**, 40 (2002).
 19. P. Stantke, *JOM* **54**, 19 (2002).
 20. M. H. Kim, H. R. Cha, C. S. Choi, H. S. Kim, and D. Y. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **48**, 757 (2010).
 21. D. J. Park, Master Thesis (in Korean), p.24, *Pusan National University*, Pusan (2017).
 22. H. C. Kim and J. J. Kim, *Kor. Chem. Eng. Res.* **54**, 723 (2016).
 23. Y. I. Yanson and M. J. Rost, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 2454 (2013).
 24. Z. Nagy, J. Blaudeau, N. Hung, L. Curtiss, and D. Zurawski, *J. Electrochem. Soc.* **142**, L87 (1995).
 25. W. P. Dow, H. S. Huang, M. Y. Yen, and H. H. Chen, *J. Electrochem. Soc.* **152**, C77 (2005).
 26. 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).
 27. I. S. Kang, Y. S. Koo, and J. H. Lee, *J. Microelectron. Packag. Soc.* **19**, 67 (2012).
 28. Q. Huang, A. Avekians, S. Ahmed, C. Parks, B. Baker-O'Neal, S. Kitayaporn, A. Sahin, Y. Sun, and T. Cheng, *J. Electrochem. Soc.* **161**, D388 (2014).
 29. J. Kelly, T. Nogami, O. van der Straten, J. Demarest, J. Li, C. Penny, T. Vo, C. Parks, P. Dehaven, C. K. Hu, and E. Liniger, *J. Electrochem. Soc.* **159**, D563 (2012).
 30. S. H. Jin, D. R. Lee, W. Y. Lee, S. Y. Le, and M. H. Lee, *Met. Mater. Int.* **21**, 775 (2015).