

Alumina substrate상의 무전해 도금층의 밀착력에 관한 연구

조용균, 안균영, 박용수

연세대학교 공과대학 금속공학과

A study on adhesion strength of electroless plated deposits on Alumina substrate

Y.K.Cho, K.Y.Ahn, Y.S.Park

Dept. of Metallurgical Eng., Yonsei Univ., 120-749

Abstract

Adhesion strength of electroless-plated Ni, Ni-P and Cu deposits on alumina substrate has been studied. Grain boundary spaces produced on the substrate surface by etching treatment provided anchoring sites for enhancing the adhesion strength. Adhesion strengths of Ni-P and Ni deposit were higher than that of Cu deposit, because of higher initial nucleation rates than the latter. The electroless-plated Ni-P and Ni underlayer improved the adhesion strength of the Cu deposit. It could be attributed to the enhanced adhesion between the substrate and those underlayers as well as the satisfactory adhesion between Cu deposits and those underlayers. Heat treatment was also conducted in order to enhance the adhesion strength of Cu layer. The strength was enhanced by about 19% when the treatment was conducted at 150°C for 2 hours. The enhancement was attributed to relief of internal stress and release of hydrogen.

1. 서 론

1950년 Brenner와 Riddle¹⁾ 이 Sodium Hypophosphite를 환원제로 사용하여 니켈-인 합금 도금 방법에 대한 특허를 발표한 이후, 여러가지 금속원과 환원제를 사용하는 무전해 도금 방법이 개발되어 이용되고 있다. 무전해 도금원은 환원제 가격 때문에 전기 도금에 비해서 경제성이 떨어지는 반면, 불규칙한 피도금체에도 균일한 두께의 도금층을 얻을 수 있고, 적절한 활성화 처리에 의해 비금속 재료 위에도 도금이 가능하다는 등 여러가지 장점을 갖고 있다.²⁾³⁾

최근 전자기기의 소형화, 다층화, 고속도화의 경향에 따라 반도체를 중심으로 하는 소자의 고집적화, 고출력화가 필요하게 되었다.⁴⁾⁷⁾ 이에 따라 인쇄회로기판 위에 소자 및 배선이 고밀도화 되어가고 있는 추세이므로 소자의 발열량 증대와 기판과 도체의 열팽창률차에 의한 회로의 손상이나 신호 전송 특성의 저하 등이 큰 문제가 되고 있는 실정이다. 이런 문제들을 해결하기 위해 기존의 인쇄회로기판 재료였던 플라스틱보다 전기 절연성이 좋을 뿐 아니라 열전달 능력이 뛰어나서 열을 효과적으로 방출할 수 있는 세라믹 재료가 인쇄회로기판 재료로 대체되어 가고 있다.

Alumina substrate를 metallization시키는 방법에는 paste 법, cladding 법, 진공 증착법, 무전해 도금법 등이 있다. 무전해 도금법은 조작성이 간단하다는 장점이 있으나 구리층의 밀착력이 떨어지므로 이의 보완이 요구되고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 기존의 인쇄회로기판으로 쓰이던 ABS 수지 등에 비해 열전도율이 뛰어나서 앞으로 인쇄회로기판 재료로 각광받을 Alumina substrate를 소지로 하였으며, Alumina substrate상의 무전해 도금시 문제가 되고 있는 substrate와 도금층간의 밀착력 향상을 위해 여러 제반 조건들을 변화시켜가며 연구를 행하였다. 도금층의 밀착력은 시편의 전처리, 도금층의 두께, 열처리 및 도금 속도와 도금 용액의 조건 등에 의해서 변화하는데, 본 연구에서는 무전해 구리 도금층의 밀착력에 미치는 substrate의 etching 시간, 하지층의 종류와 두께, 그리고 하지층이 없는 무전해 구리 도금층의 내부응력 제거를 위한 열처리 등의 조건에 대해 연구 하였다.

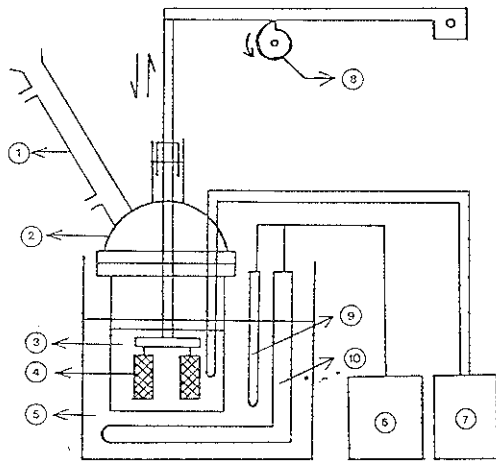
2. 실험 방법

2-1 전처리 및 무전해 도금 용액

본 실험에서 사용한 Alumina substrate의 순도는 99.6%이었다. 시편의 전처리로서, 비누물로 표

Table 1. Electroless Plating Bath Solutions

Deposit	Ni - P	Ni	Cu
Metal source	$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.12mol/L)	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.02mol/L)	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (0.04mol/L)
complexant	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.07mol/L)	$\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.02mol/L)	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.08mol/L)
Reducer	$\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.10mol/L)	N_2H_4 (1.00mol/L)	HCHO (0.20mol/L)
Additive		$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0.30ppm)	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ (0.02mol/L) $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2$ (0.002mol/L)
pH	5	10	12.3
Temperature	90°C	90°C	65°C



- | | |
|--------------------|---------------------|
| 1) condenser | 6) thermocontroller |
| 2) plating cell | 7) air bubbler |
| 3) plating bath | 8) eccentric cam |
| 4) specimen holder | 9) thermocouple |
| 5) water bath | 10) heater |

Fig. 1. Schematic diagram of the electroless plating system.

면을 세척한 후 5분간 초음파 증류수 세척을 하고, Aceton 에서 5분간 초음파 탈지 후 표면에 남아 있는 Aceton 제거를 위하여 다시 초음파 세척을 행하여 탈지시켰다. 그 후 50°C의 10% HF+100(g/L) NaCl의 etching-용액에서 Alumina의 binder인 유리질 성분(SiO_2 , CaO, MgO)을 녹여내어서 임계 공간을 만들어 주었다. 그 후 수세를 하고 50°C의 SnCl_2 용액에 10분간 환성화 처리를 해주었다. 그리고 다시 2분간 SnCl_2 와 PdCl_2 용액에 침지시킴으로써 이중 환성화 처리를 해주었다. 무전해 도금 용액의 조성 과 도금 조건은 Table 1에 나타내었으며,

Fig. 1은 무전해 도금 장치의 개략도를 나타내고 있다.

2.2 열처리

무전해 도금에서는 초기 핵생성시부터 내부 응력이 생기기 시작하며, 또한 용액으로부터의 (O, C, H,)의 혼입으로 내부 응력이 존재하게 된다. 그리고 구리의 환원 과정에서 도금층 표면에 수소 기체가 발생하게 되는데 이 수소는 용액 외부로 방출되기도 하지만 도금 피막 내부로 확산해 들어가 피막의 기계적 성질을 떨어뜨리기도 한다. 따라서 밀착력을 저하시키는 이러한 요인들을 제거하기 위해서는 열처리가 필요하다. 구리 도금층의 내부 응력제거를 위한 열처리 온도는 200°C 내외라고 보고되고 있다.⁸⁾ 본 실험에서는 시편을 pyrex tube에 삽입하여 10^{-2} Torr 진공 하에서 열처리 온도 100~200°C, 열처리 시간 20~180min의 조건에서 열처리를 행하였다.

2.3. 밀착력 시험

시편 위에 도금된 무전해 도금층에 사진 식각법에 의해 1mm^2 넓이의 정사각형 금속층을 100개 형성시켰다. 이와같이 준비된 시편을 증류수, acetone, 증류수 순으로 각각 10분씩 초음파 세척을 하여 탈지시킨 후 밀착력 test용 tape(3M사 제품)를 사용하여 완전히 밀착시켜서 tape를 떼었으며, 이때 떨어진 금속형의 숫자를 세어 밀착력을 정량화 하였다. 한편 응력완화 열처리전후의 밀착력 시험은 perpendicular pull method법에 의해 Adhesion Strength(kg/mm^2) 값을 구하여 밀착력의 향상 정도를 수치화 하였다.

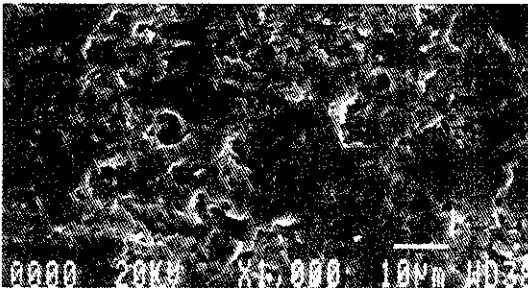
2.4 표면 및 단면의 SEM관찰

도금층의 핵생성과 성장 및 개면의 밀착 형태, 그리고 substrate의 etching시간에 따른 표면 형태를

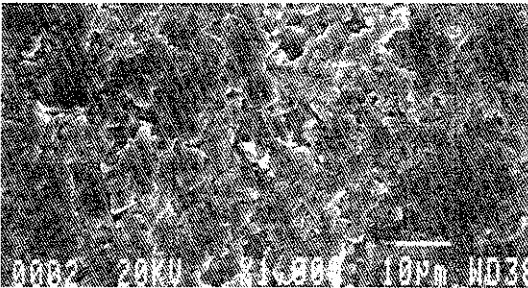
조사하기 위해 SEM으로 표면 및 단면을 관찰하였다. 단면은 Alumina substrate를 1,500번 SiC 연마지로 최종 연마한 후, 도금한 시편의 한쪽 면에 notch를 주었다. 그 후 액체 질소내에 침지시켜 냉각된 상태에서 파단시켰으며, gold coating을 하여 관찰하였다.

2-5 X-선 회절 분석 및 EPMA 분석

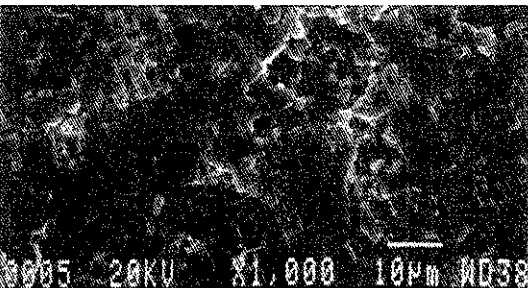
석출 금속의 결정 구조를 확인하기 위해서 X-선 회절 분석을 행하였다. X-선 회절 분석은 Cu target, 25kV, Ni filter를 사용하였으며, 회절선은 2θ 를 0° 에서 기록하였다. Alumina substrate의 etching에 의해서 용해되어 나간 성분을 조사해



(a)



(b)



(c)

Photo. 1. SEM photomicrographs of cross sections of the alumina substrate with different etching time. a) no etching b) 200 sec. etching c) 500 sec. etching

보기 위하여 EPMA (Electron Probe Microanalysis) 분석을 행하였다. 시편은 주사전자 현미경용 시편과 마찬가지로 gold coating을 행하여 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1 도금 금속에 따른 밀착력의 변화

3-1-1 Etching에 따른 Alumina substrate의 표면 및 단면 형상 조사

Alumina substrate를 etching하면 Alumina 입자의 binder인 유리질 성분이 녹아 나가므로 입계 공간이 생기게 된다. Photo.1은 이런 사실을 확인하기 위하여 etching 시간에 따른 Alumina substrate의 표면을 관찰한 것이다. 그러나 사진에서 보는 바와 같이 etching 시간에 따른 substrate의 표면을 관찰한 것이다. 그러나 사진에서 보는 바와 같이 etching 시간에 따른 substrate 표면 변화는 잘 알 수가 없었다. 그래서 Alumina substrate의 단면을 관찰해 보았다. Photo.2의 사진에서 보는 바와 같이 etching 시간이 길어짐에 따라 etched part의 깊이가 점점 깊어감을 알 수 있다.

Photo.3은 etching하지 않은 substrate와 300초 etching 한 substrate의 EPMA분석 결과이다. Etching하지 않은 것은 Si 성분이 검출되었으나 300초 etching한 것은 Si 성분이 검출되지 않았다. 이 결과에 의해 Photo.2에서 나타난 etched part는 Alumina가 etching액에 대해서 불활성이므로 거의 녹아 나가지 않고 binder성분만이 선택적으로 녹아나 생긴 부분이라 생각된다.

3-1-2 Substrate etching 시간에 따른 밀착력의 변화

Substrate의 etching에 따른 변화를 기준으로, 밀착력과 etching 시간의 관계를 조사 하였다. Substrate etching 시간을 변화시켜 가며, 각각의 substrate위에 무전해 도금을 행한 후, 사진식각에 의해 1mm^2 의 금속층 100개를 substrate 위에 형성시켰다. Fig.2는 tape test에 의해 밀착력 시험을 행한 후의 결과를 도식화한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 구리의 경우는 니켈 인이나 니켈에 비해 밀착력이 매우 나쁘며, etching 시간에 따른 밀착력 변화도 거의 없었다. 물론 구리의 경우도 substrate의 etching시간에 따른 밀착력 증가가 미미했을 것으로 추측되지만 밀착력 test 결과에서는 이런 증가를 알아낼 수는 없었다. 그에 비해 니켈-인이나 니켈의 경우는 substrate의 etching 시간이 증가함에 따라 남아있는 금속층의 수가 급격

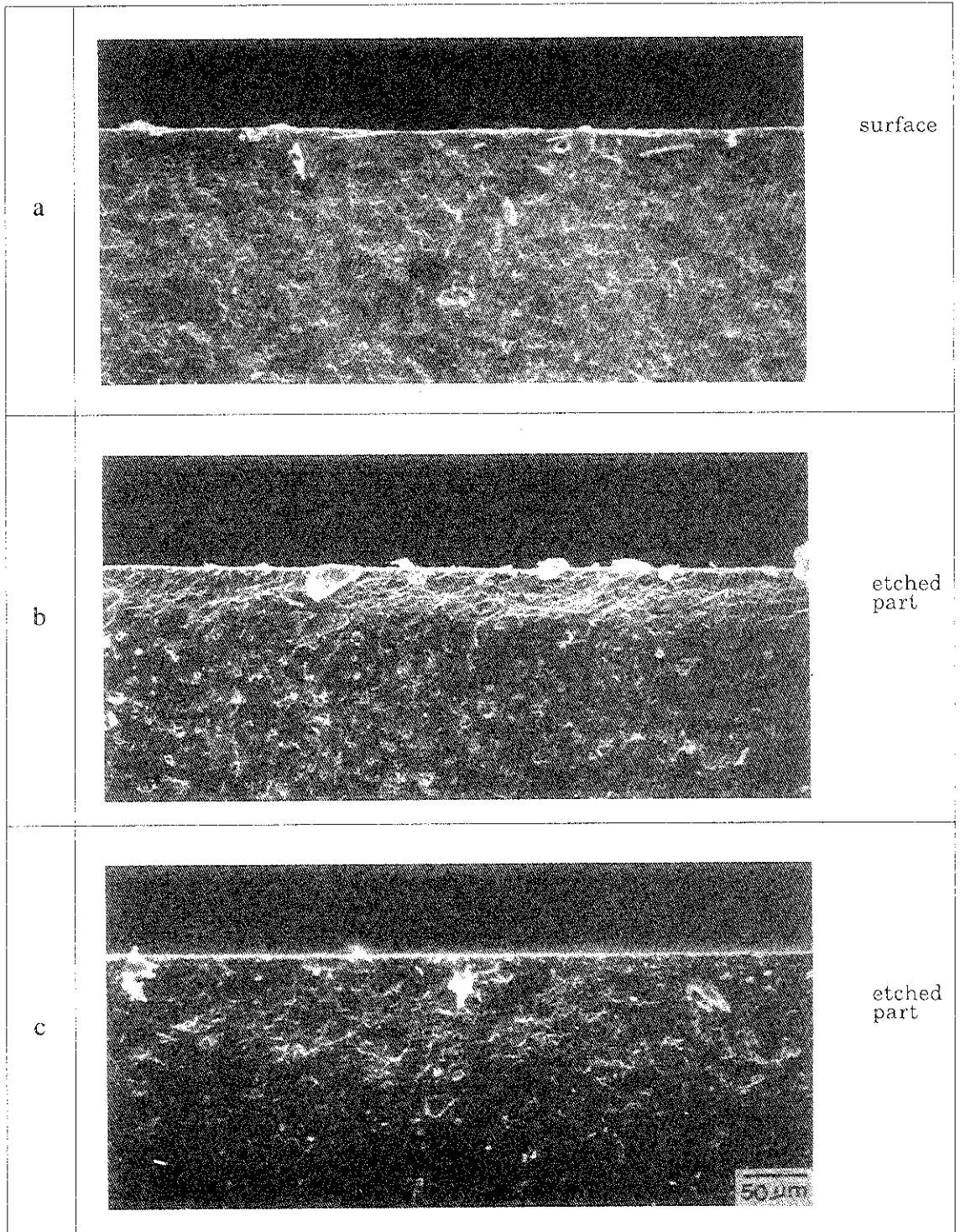
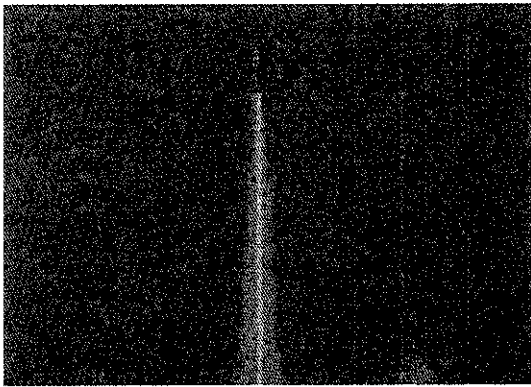
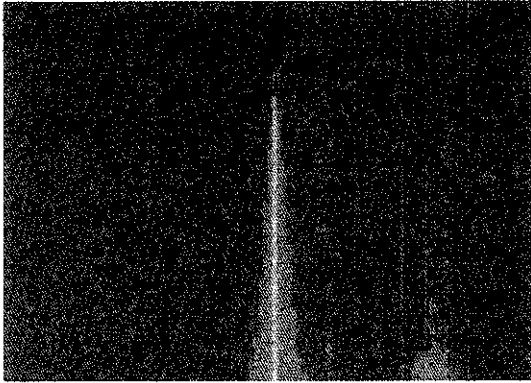


Photo. 2 SEM photomicrographs of cross sections of the alumina substrate with different etching time.
a) no etching b) 200 sec. etching c) 500 sec. etching



b

Photo. 3. EDS analysis of surfaces of the alumina substrates without and with etching treatment. a) No etching b) 300 sec. etching

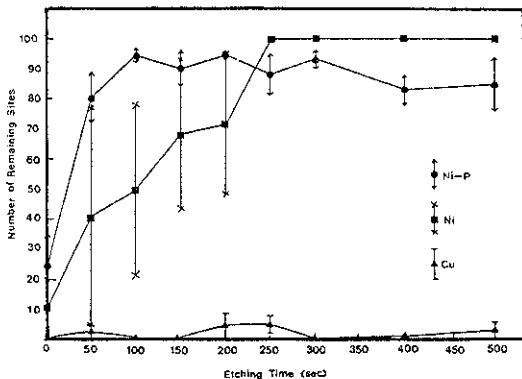


Fig. 2. Effects of the etching time of the alumina substrates on adhesion strength of the electroless plated deposits.

히 증가하여 어느 정도 일정한 값에 도달하였다.

이와같은 substrate의 etching시간에 따라 밀착력이 증가하는 것은 substrate을 etching함에 따라 Alumina의 binder인 유리질 성분(주로 SiO_2)이 녹아 나가게 된다 이에 의해 생긴 입계 공간이 anchoring effect를 증가시킴에 따라 밀착력이 증가하는 것으로 생각된다. 그러나 구리의 경우는 입계 공간이 효율적인 anchoring effect를 잘 발휘하지 못한 것으로 판단하며, 이에 대한 후속 연구가 행해져야 할 것으로 생각된다.

3-1-3 도금층의 표면 관찰

앞의 결과를 조사해보기 위하여 도금층의 초기 핵생성 형상을 주사 전자 현미경으로 관찰해 보았다. Alumina입자들에 의한 핵생성 형상 관찰의 혼란을 주사 전자 현미경으로 관찰해 보았다. Alumina 입자들에 의한 핵생성 형상 관찰의 혼란을 없애기 위해서 Alumina입자들 중에 큰 입자를 찾아 그 위에 형성된 핵들의 형상을 고배율로 관찰하였다.

Photo. 4는 구리의 경우로서 핵생성 밀도가 낮으며, 불균일하게 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 이에 비해 Photo. 5에서의 니켈-인의 경우 핵생성 밀도가 구리에 비해 높으며 균일하게 형성되어 있는 것을 알 수 있었다. Photo. 6은 니켈의 경우로서 니켈-인과 마찬가지로 구리에 비해 핵생성 밀도가 균일함을 알 수 있다. 이와같이 니켈-인이나 니켈이 구리에 비해 미세한 입계 공간까지 핵이 잘 석출할 수 있기 때문에 anchoring effect를 더 잘 발휘한 것으로 생각된다. 또한 균일하고 조밀한 핵생성에 의해 구리에 비해 계면 밀착이 더 잘 이루어진 것으로 생각된다.

3-1-4 도금층의 단면 관찰

Photo. 7은 구리와 니켈-인 그리고 무전해 니켈을 substrate위에 도금한 후 단면을 SEM으로 관찰한 것이다. 구리의 경우 기지와 잘 밀착해 있지 않는 것을 알 수 있다. 그러나 니켈-인이나 니켈의 경우 구리에 비해 기지와 잘 밀착해 있으며 입계 공간까지 금속이 잘 석출해 있는 것을 알 수 있다. 즉 앞의 결과와 같이 니켈-인이나 니켈이 구리에 비해 anchoring effect가 잘 발휘될 수 있고 이에 따라 더 높은 밀착력을 나타냄을 알 수 있었다.

3-2 하지층 두께에 따른 밀착력 변화

앞의 결과에 의해 무전해 니켈-인이나 니켈 도금 피막은 구리에 비해 밀착력이 우수하며 Alumina substrate위에 무전해 구리 도금을 직접 시행하여서는 좋은 밀착력을 얻을 수 없음을 알았다. 따라서 니

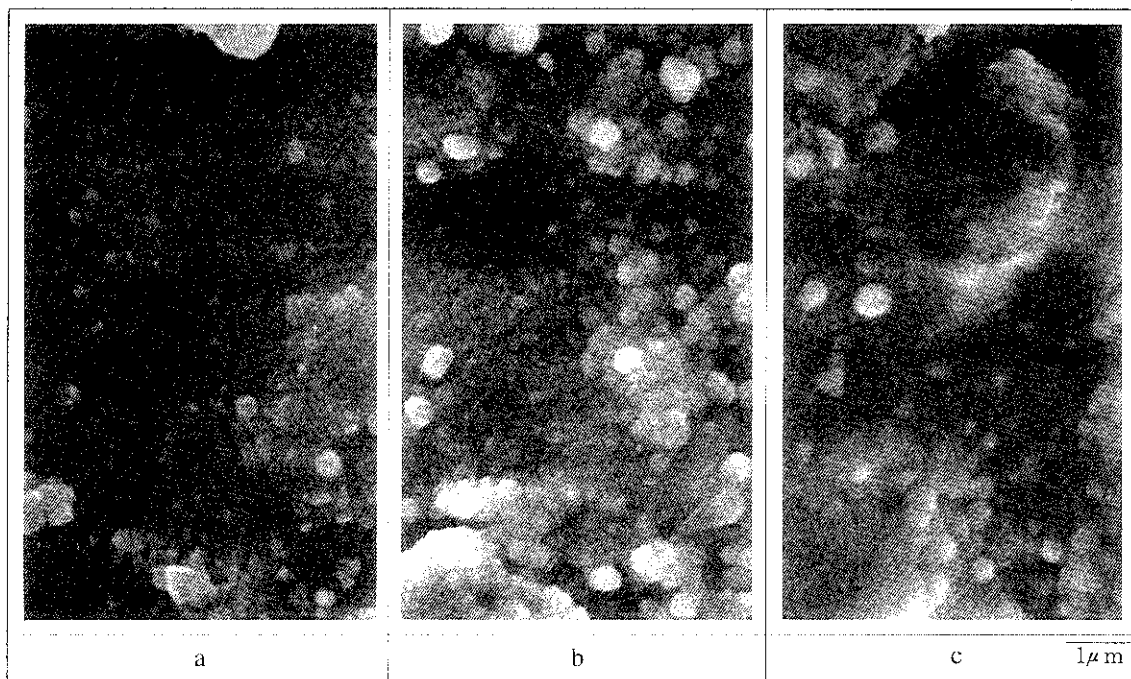


Photo. 4. SEM photomicrographs of the electroless plated Cu deposits on the etched substrates.

a) 0.1 μm thickness Cu deposit b) 0.2 μm thickness Cu deposit c) 0.3 μm thickness Cu deposit

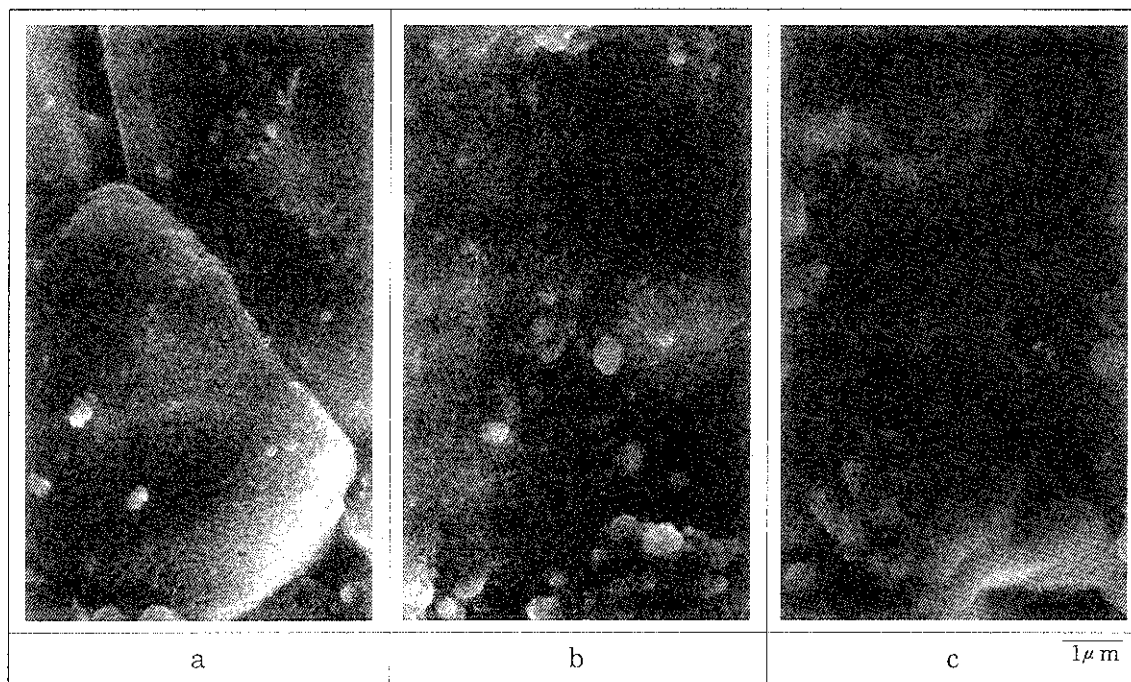


Photo. 5. SEM photomicrographs of the electroless plated Ni-P deposits on the etched substrates.

a) 0.1 μm thickness Cu deposit b) 0.2 μm thickness Cu deposit c) 0.3 μm thickness Cu deposit

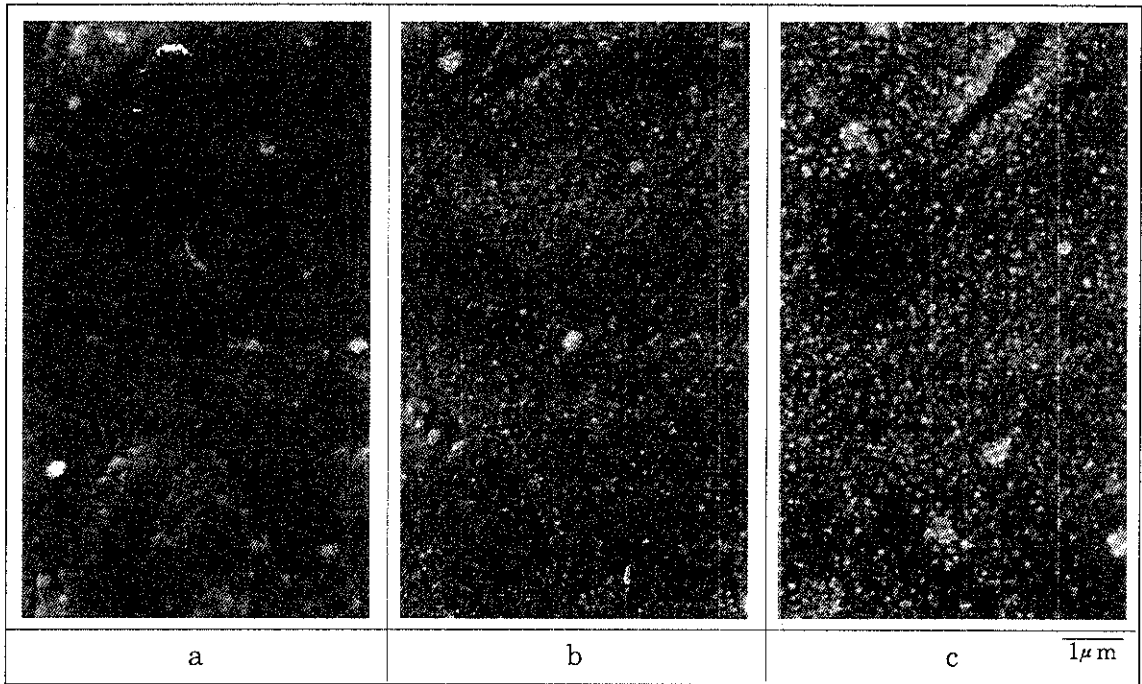


Photo. 6. SEM photomicrographs of the electroless plated Ni deposits on the etched substrates..

a) $0.1\mu\text{m}$ thickness Cu deposit b) $0.2\mu\text{m}$ thickness Cu deposit c) $0.3\mu\text{m}$ thickness Cu deposit

켈-인이나 니켈을 하지층으로 Alumina substrate 위에 먼저 도금한 후 그 위에 무전해 구리 도금을 행하여 밀착력 변화의 결과를 향상을 얻으려 하였다.

Fig. 3과 Fig. 4는 하지층 두께에 따른 밀착력 변화의 결과를 도식화한 것이다. 무전해 니켈-인을 하지층으로 사용한 경우는 약 10초 이상의 도금 시간력 층으로 사용한 경우는 약 15분 이상에서 높은 밀착력을 나타내었다.

Fig. 5는 앞의 Fig. 3과 Fig. 4의 하지층 도금 시간을 하지층 두께로 환산하여 나타낸 것으로서 약 $0.07\mu\text{m}$ 이상에서 높은 밀착력을 나타냄을 알 수 있다. 이 이하의 하지층 두께에서는 하지층이 완전히 형성되지 못했기 때문에 노출된 Alumina substrate와 구리가 직접 밀착하게 되어서 밀착력이 낮은 것으로 생각된다.

3-3 열처리에 따른 밀착력의 변화

3-3-1 열처리 시간에 따른 밀착력의 변화

Fig. 6은 무전해 구리 도금층의 열처리 시간에 따른 밀착력의 변화를 나타낸 그림이다. 150°C 의 일정하 열처리 온도 하에서 열처리 시간이 증가함에 따라 밀착력은 증가하였다. 초기의 밀착력 향상은 확산 계수가 큰 수소의 방출에, 그 후의 밀착력 향

상은 내부 응력의 감소에 기인하였으리라 생각된다. 그리고 120분 이상의 열처리 시간에서는 밀착력 변화가 거의 없는 것으로 보아 120분의 열처리로 수소의 방출과 내부 응력의 완화가 더 이상 이루어지지 않았으며, 최적의 열처리 시간은 120분으로 판단한다.

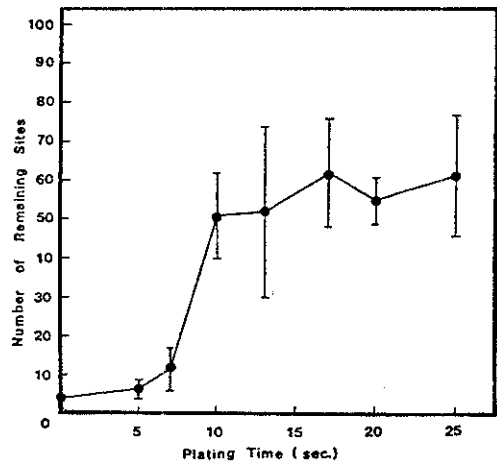
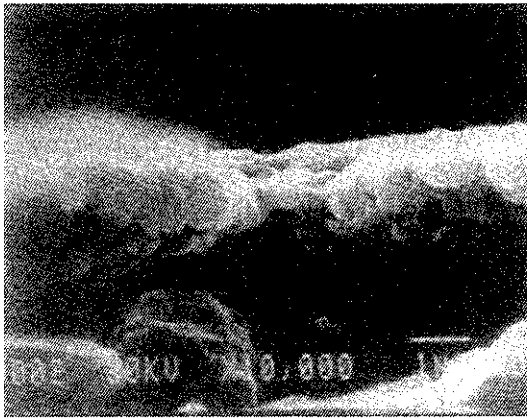
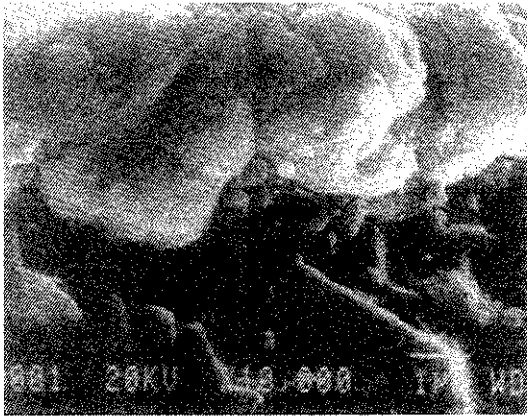


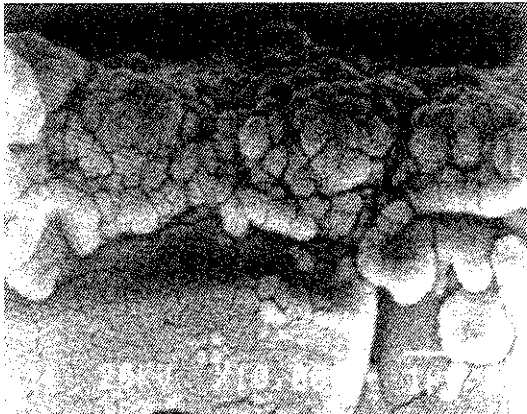
Fig. 3. Effects of the plating time of Ni-P underlayer deposit on adhesion strength of the electroless plated Cu deposit.



a



b



c

Photo. 7. SEM photomicrographs of the fractured cross section of the electroless plated deposits on the etched substrates.

a) Cu b) Ni-P c) Ni

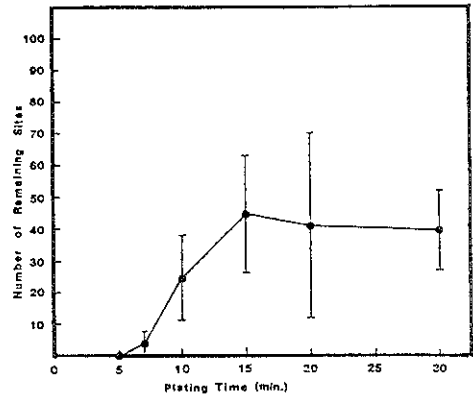


Fig. 4. Effects of the plating time of Ni underlayer deposit on adhesion strength of the electroless plated Cu deposit.

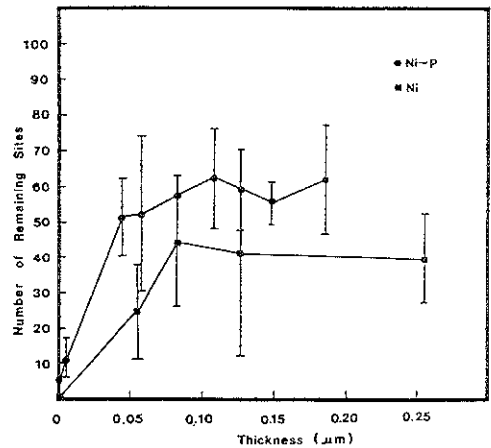


Fig. 5. Effects of underlayer thickness on adhesion strength of the electroless plated Cu deposit.

3-3-2 열처리 온도에 따른 밀착력의 변화

임의의 온도(150℃)에서 최적의 열처리 시간(120분)을 구한 후 이 조건에서 열처리 온도에 따른 밀착력의 변화를 알아보았다. (Fig. 7) 100℃이하의 온도에서는 완만한 밀착력 증가를 보이며 그 이상의 온도에서는 다소 높은 밀착력 증가를 나타내고 있다. 최대 밀착력은 150℃~200℃에서 나타났으며, 열처리는 약 19%의 밀착력 향상을 가져왔다.

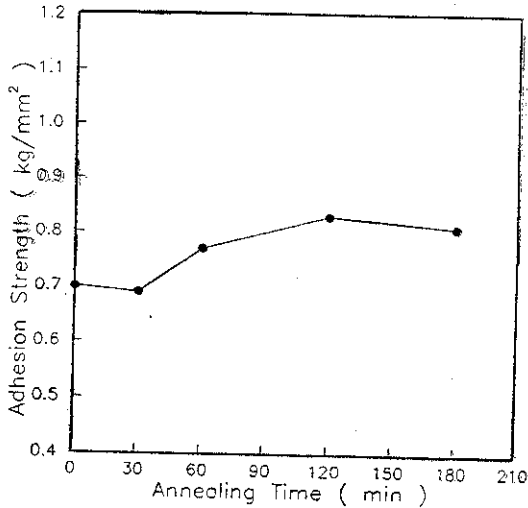


Fig. 6. Effects of the annealing time on adhesion strength of the electroless plated Cu deposit.

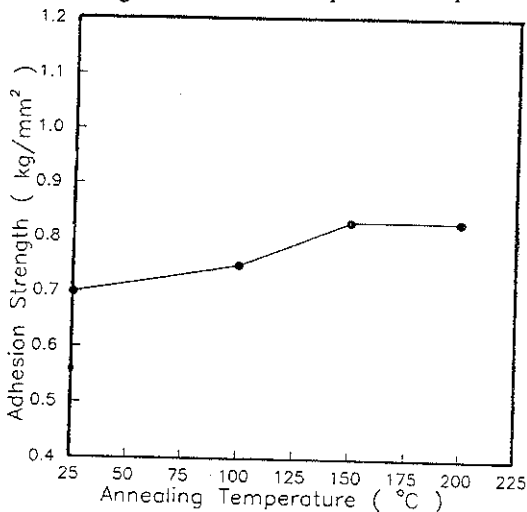


Fig. 7. Effects of the annealing temperature on adhesion strength of the electroless plated Cu deposit.

4. 결 론

1). Alumina substrate를 10% HF+100(g/L) NaCl 용액에서 etching하면 유리질 성분(주로 SiO₂)이 녹아나며, 이에 의해 생긴 입체 공간은 anchoring 효과에 의해서 밀착력 향상에 큰 영향을 주었다. 이때 밀착력은 50℃ etching액에서 약

200~250초 정도 etching했을때 가장 우수하였다.

2). 무전해 니켈-인과 니켈은 무전해 구리에 비해 밀착력이 우수하였다. 이것은 무전해 니켈-인과 니켈이 구리에 비해 초기 핵생성 밀도가 높고, etching에 의해 생긴 입체 공간까지 핵생성이 잘 이루어지지만, 무전해 구리는 핵생성 밀도가 낮으며 입체 공간까지 핵생성이 잘 이루어지지못하기 때문이다.

3). 무전해 니켈-인이나 니켈을 하지층으로 하여 무전해 구리 도금을 하면 그렇지 않는 경우보다 밀착력이 증가하는데, 이는 Alumina substrate와 는 밀착력이 좋은 니켈-인이나 니켈이 만족할 만한 밀착을 이루고, 구리는 니켈-인이나 니켈과 같은 금속과 만족할 만한 밀착을 이루므로써 밀착력이 증가하는 것으로 생각된다. 이때 밀착력은 하지층의 두께가 약 0.07μm 이상일 때 높은 값을 나타내었다.

4). 150℃, 2 hours <None>조건에서의 열처리는 약 19% 정도의 밀착력 증가를 가져왔다. 이는 도금층의 내부응력 감소와 수소의 방출에 기인된 것이라 사료된다.

후 기

본 연구는 90년도 교육부 신소재 분야 연구 (Ministry of Education, Research Fund for Advanced Materials)에 의해 이루어 졌음.

참고문헌

1. A Brenner and G. E. Riddle, U.S. Pat. 2,532,283 (1950)
2. W. D. Field, R. N. Duncan and J. R. Zickgraf: Electroless Nickel Plating Vol. 5 (1982) 219
3. L. F. Spencer: Metal Finishing, Oct. (1974) 35
4. P. L. Pai: IEEE Electron Device Letters, vol, 10 No.9 Sep. (1989) 423
5. T. Osaka, E. Nakajima, Y. Tamiya, and I. Koiwa: 表面技術, vol. 40 No.4 (1989) 67
6. T. Osaka, Y. Tamiya, K. Naito and K. Sakaguchi: 表面技術, vol. 40 No.7 (1989) 835
7. L.G.Bhatgadde and S Mahapatra: Metal Finishing, Dec. (1977) 28
8. S. Mizumoto, H. Nawafune, and M. Kawasaki: 表面技術, vol. 39 No. 6 (1988) 301-304