

PCB제조용 무전해 동도금액에 대한 계면활성제의 영향

이흥기, 심미자*, 김상욱**, 여운관***, 이주성

한양대학교 공과대학 공업화학과, *서울시립대학교 문리과대학 생명과학과,
서울시립대학교 공과대학 화학공학과, *홍익대학교 공과대학 금속공학과

Effects of Surfactants on Electroless Copper Plating Bath for PCB

Hong-Ki Lee, Mi-Ja Shim*, Sang-Wook Kim**, Woon-Kwan Yeo***,
and Ju-Seong Lee

Dept. of Industrial Chemistry, College of Engineering, Hanyang University

*Dept. of Life Science, College of Liberal Arts and Natural Science, Seoul City University

**Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Seoul City University

***Dept. of Metallurgical Engineering, College of Engineering, Hongik University

Abstract

The effects of surfactants on electroless copper plating bath for PCB was studied. Basic bath composition was cupric sulfate 10 g/l, EDTA·2Na 40 g/l, formalin 3ml/l and sodium hydroxide solution for pH adjust. After addition of accelerators, stabilizers and surfactants, the polarization curves in plating bath were carried out for presumption of the plating rate. From the plating rate in bath with the various concentration of additives, the optimum condition for manufacturing the electroless copper plating bath was confirmed. It was found that the addition of α,α' -dipyridyl, pyridine and polyoxyethylene octylphenylether was good as stabilizer, accelerator and surfactants, respectively. With this additives, the maximum plating rate of 12 $\mu\text{m}/\text{h}$ at 65°C and 2 $\mu\text{m}/\text{h}$ at 25°C was obtained.

1. 서 론

인쇄회로기판은 현재 반도체와 더불어 급속히 발전되고 있는 전자기기에 사용되는 배선부품의 하나이다. 특히 산업용 인쇄회로기판에서는 고밀도 배선이 요구되므로 미세패턴화 및 고다층화 되

는 추세이며 신뢰성 향상을 위해 기판재료도 내열성이 높은 것을 사용하고 있다. 70년대 전반까지는 전자부품에 단지 전도성을 부여하거나 금속도금을 하기 위한 하지도금용으로 개발되어 도금액의 안정성과 균일 석출성에 중점을 두어 2-mercapto-benzothiazole⁶⁾, thiourea, cyanide 등

을 첨가제로 사용하였다¹⁻⁵⁾. 그 후 무전해 구리도금욕의 분해반응이 Cu(I)이온의 발생이 원인이라는 것이 판명되어, Cu(I)이온과 착체를 형성하는 화합물을 첨가하였다.

석출 등의 물성을 좋게 하기 위해서는 Cu(II)이온에 좋은 착화제를 사용하고 Cannizzaro반응이 일어나지 않을 정도의 고온에서 반응시키며 계면활성제를 첨가해야 된다. Cu(II)이온에 좋은 착화제인 Cu(II)-EDTA 착체의 안정도 정수(K)는 $10^{18.6}$ 로서 Cu(II)-롯데염착체의 안정도 정수 10^{12} 에 비해 매우 안정하다고 알려져 있다. Saito는 롯데염중에서 Cu(I)이온이 검출되는 것에 비해 EDTA욕중에서는 Cu(I)이온이 검출되지 않고 고온에서도 안정하다고 하였고 Matsuoka 등의 연구결과 롯데염욕에서는 포름알데히드가 존재하지 않을 경우에도 60°C에서 욕의 용존산소가 영으로 되는 것에 비해 EDTA욕에서는 용존산소의 감소가 거의 안지 되지 않았다⁷⁾. 70년대 후반부터 중요한 전자부품중의 하나인 인쇄회로기판에 무전해 구리도금을 응용할 때 신뢰성이 높아야 되므로 욕의 안정화와 함께 석출물의 우수한 기계적 특성을 요구하게 되었다⁶⁻¹³⁾.

도금욕에 계면활성제를 첨가하게 되면 Cu_2O 의 불균화 반응에 의해 생성된 구리입자의 불활성화 또는 석출물 표면의 활성부위에 계면활성제가 흡착되어 석출표면을 평활화하고 석출물 표면의 수소기포를 쉽게 이탈할 수 있다고 보고 되어 있다^{14,15)}. 본 연구는 계면활성제의 첨가에 따른 도금속도의 변화와 기계적 물성 등을 고려하여 고신뢰성을 갖는 무전해 동도금욕을 개발하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 도금액 제조 및 도금소지의 전처리

본 실험에 사용된 시약은 특급시약을 정제없이 사용하였으며 도금액 조제에 사용된 시약 및 기본욕을 Table 1에 나타내었다. 우선 기본 도금액으로는 황산구리 10 g/l, EDTA 40 g/l, 포르말린 3ml/l를 택하였으며, 도금에 필요한 적정 pH는 pH미터를 이용하여 수산화나트륨 수용액으로 조절하였다. 안정제와 촉진제로서 α, α' -dipyridyl 및 pyridine을 0.5~500mg/l의 범위로 도금액 중에 첨가하여 도금특성을 조사하였다. 또한 몇가지

Table 1. Composition of Base Plating Bath and Chemicals Used as Additives

Base bath	CuSO ₄ ·5H ₂ O 10 g/l, HCHO 30mg/l EDTA·2Na 40 g/l, NaOH pH adjust	
Additives	Characteristics	Chemicals
Stabilizer	Cu(I) Complex	α, α' -dipyridyl, NaCN, NaSCN
Accelerator	N-compound	Pyridine
Surfactants	Ethylene glycole, Polyoxyethylene octylphenylether	PEG 400, 600, 1000, 4000, 6000 OP-6, OP-7, OP-9, OP-10

비이온성 계면활성제를 선택하여 이들을 단독 또는 혼합하여 0.05~5mg/l의 농도 범위에서 도금욕에 첨가하여 도금된 비막의 특성 변화를 살펴보았다. 도금소지는 0.3~1mm의 through hole이 뚫린 에폭시 수지를 3cm×2.5cm의 크기로 잘라 사용하였고 시편의 전처리 공정은 현재 직접 공장에서 사용되고 있는 Shipley사 제품의 전처리액을 그대로 사용하였다. 전처리액의 조제는 공급자의 조제방법에 의해 행하였다.

2.2. 도금장치 및 분극곡선 측정장치

무전해 구리도금장치는 항온조 내에서 도금시편이 좌우 또는 상하로 움직일 수 있도록 설계 제작하였으며, 이를 Fig.1에 나타내었다. 각종 첨가제의 영향과 이들 첨가제의 농도 변화에 따른 도금속도의 영향을 검토하기 위한 분극곡선의 측정은 Potentiostat를 사용하였으며 작업전극으로는 백금봉 전극(0.4cm²)을 상대 전극으로는 백금망 전극을 사용하였고 기준 전극은 포화칼로멜 전극(SCE)을 사용하였다.

도금 두께의 측정은 미국 UPA Technology사의 Model XRF 3000 X-Ray thickness tester를 사용하였고 동일한 조건에서 도금된 시편 5개의 두께 평균치로부터 구하였으며, 오차 범위는 5% 내외였다. 밀착력은 도금된 시편 위에 3mm×3mm의 정사각형 구멍을 낸 견출지를 붙이고 구멍의 중앙에 구리선을 순간적으로 납땀한 후 시편을 일본 Toyo Baldwin사의 Tensilon/UTH4-100으로 50mm/min의 속도로 잡아당겨 떨어졌을 때의 인장강도를 kg/mm²으로 표시하였다.

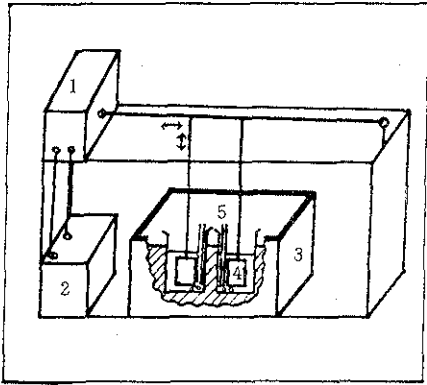


Fig. 1. Schematic diagram of plating apparatus.

1. Reciprocating motion agitator,
2. Speed controller,
3. Water bath,
4. Epoxy resin,
5. Air inlet.

제조된 도금 시편의 열충격 시험은 JIS C5012의 프린트 배선판 시험방법에 의하여 실시하였다. $260 \pm 5^\circ\text{C}$ 의 실리콘 오일에 시편을 5초간 넣어둔 다음 꺼내어 즉시 $20 \pm 5^\circ\text{C}$ 로 온도조절된 1,1,1-trichloroethane에 20초간 넣는 방법을 1cycle로 하고 이를 5회 반복하여 표면상태를 관찰하도록 되어 있는데 본 실험에서는 5cycle로는 표면의 이상유무를 확인할 수 없어서 10cycle을 행한 후 표면의 morphology를 주사전자현미경으로 관찰하였다. 사용한 주사전자현미경은 일본 AKASHI사의 DS-130S였다. 한편 인장강도는 스테인레스 판 위에 무전해 구리도금을 행한 후 film 형태로 구리도금층을 박리하여 이 시편을 인장속도 2mm/min에서 tensile strength와 elongation을 측정하여 물성을 비교하였다. 스테인레스판의 전처리 공정은 소지의 전처리 과정과 동일하게 행하였으며, 측정한 필름의 시편은 폭 1cm, 길이 3cm, 두께 $30\mu\text{m}$ 였다. 도금액의 안정성 측정은 항온조에서 65°C 로 유지시킨 시험용 무전해 구리도금액 100ml에 염화 팔라듐 1g/l와 염산 10ml/l를 혼합하여 만든 활성화 처리액 0.12ml를 떨어뜨린 후 액이 자기분해를 일으켜 혼탁되기 시작하는 시간을 도금액의 안정성의 척도로 평가 하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 첨가제에 따른 분극곡선

도금속도와 분극저항은 반비례적인 직선관계가 성립되고 분극저항이 작으면 도금속도는 증가한다. 따라서 동일 조건의 도금욕에서 첨가제에 대한 분극곡선의 거동을 관찰하면 초기 도금속도의 일반적인 거동을 예측할 수 있다. 또한 실제 도금 후 측정된 도금속도는 장시간의 도금에 따른 욕의 자기분해, 계면활성제에 의한 도금면의 평활화 등에 의해 도금피막의 성장이 억제 또는 증가되므로 분극곡선의 경향과 일치한다고 할 수는 없다. 아울러 첨가제가 첨가됨에 따라 이후 실험에서와 같이 첨가제의 양이 많아지면 전체적인 도금속도가 감소하게 되고 광택, 밀착력 등 도금피막의 물성도 고려해야된다. 기본욕에 안정제, 촉진제 및 계면활성제 등 각종 첨가제를 차례로 5mg/l씩 첨가하여 온도 25°C , pH 12.5에서 분극곡선을 측정한 뒤 이를 Fig. 2에 나타내었다. 도금욕중의 Cu(I)이온은 욕의 안정성과 석출물의 물성을 저하시키므로 Cu(I)이온과 선택적으로 착화물을 형성하는 물질이 안정제로 사용되며 안정제가 첨가되면 욕의 안정성은 향상되지만 도금속도가 감소하므로

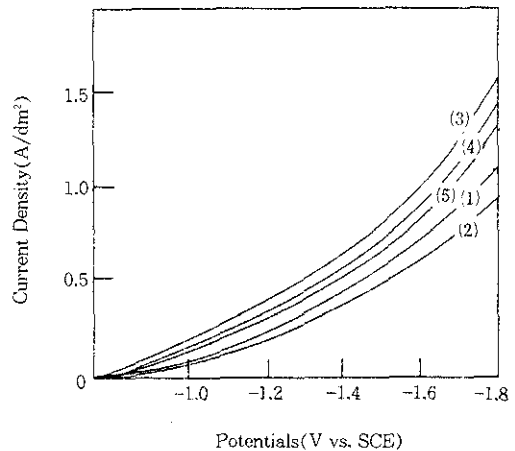


Fig. 2. Change of cathodic polarization curves with various additives at 25°C , pH 12.5, 100mV/sec of scan rate.

- (1) Base bath, (2) (1) + α,α' -dipyridyl
- (3) (2) + pyridine, (4) (3) + OP-10,
- (5) (4) + PEG 4000.

도금속도를 증가시키기 위해 촉진제가 사용된다. 기본욕의 분극곡선인 곡선 (1)에 α,α' -dipyridyl을 첨가하면 전류의 감소, 즉 도금속도의 감소를 나타냄을 알 수 있었고 기본욕에 α,α' -dipyridyl이 혼합된 용액에 pyridine을 첨가하면 곡선(3)과 같이 급격한 전류의 상승을 나타내었다. Cu(I)이온안정제로 쓰이고 있는 α,α' -dipyridyl만으로는 도금속도가 느려 실용성이 적을 것이나 pyridine을 첨가하면 급격하게 도금속도가 상승되어 pyridine이 촉진제로써 매우 양호한 첨가제임을 알았다. 이 욕에 계면활성제로 polyoxyethylene octylphenylether(이하 부가물수에 따라 OP-6, OP-7, OP-9, OP-10으로 표시) 계열의 OP-10 및 polyethylene glycol(이하 중합도에 따라 PEG 600, PEG 4000으로 표시) 계열의 PEG 4000을 넣은 욕의 분극곡선은 무첨가제인 기본욕보다 도금속도가 빠른 도금욕임을 알 수 있었다. 앞에 나타낸 분극곡선에서 양호하였던 기본욕에 α,α' -dipyridyl과 pyridine이 첨가된 욕중에서 계면활성제로 택한 PEG의 중합도 및 OP의 부가물수에 따른 영향을 분극곡선으로 검토한 결과 PEG와 OP의 경우 모두 중합도의 증가에 따라 전류의 증가를 나타내어 중합도가 비교적 큰 비이온성 계면활성제가 무전해 구리도금속도에 영향을 주고 있음을 알 수 있었다.

3. 2. 계면활성제의 농도가 도금속도에 미치는 영향

일반적으로 도금욕에 계면활성제를 첨가하면 욕중에 존재하는 Cu_2O 의 불균일화 반응에 의해 생성되는 구리 미립자의 불활성화, 석출 표면의 활성점에서의 흡착에 의한 표면의 평활화, 석출면 표면으로부터의 수소기포의 이탈촉진 및 Cu(I)이온의 보충착화 등에 의해 우수한 도금피막을 얻을 수 있다고 알려져 있다¹⁴⁾.

기본 도금욕에 5mg/l의 α,α' -dipyridyl과 5mg/l의 pyridine을 첨가하고 여기에 0.05mg/l부터 1mg/l의 농도변위 안에서 계면활성제가 단독 또는 혼합하여 첨가된 온도 65°C, pH12.5의 도금욕에서 도금속도의 변화를 측정하여 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다. OP시리즈는 침투효과와 습윤작용이 큰 HLB가 5이상인 값을 갖는 부가물수 6, 7, 9, 10을 택하였고 PEG의 중합도는 4000이었다. 도금속도는 PEG 4000을 단독으로 첨가한 욕이

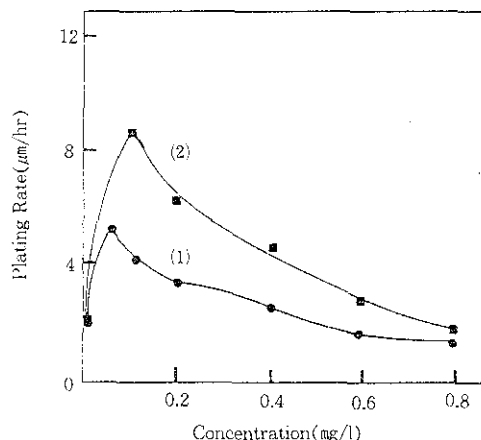


Fig. 3. Plots of plating rate vs. various concentration of surfactants in base bath containing 5mg/l of α,α' -dipyridyl, 5mg/l of pyridine at 65°C, pH 12.5.

(1) PEG 4000

(2) PEG 4000 + OP-10

PEG가 첨가되지 않은 도금욕보다 약간 높은 값을 갖게 되나 첨가량이 증가할수록 완만하게 감소하는 경향을 보였다. 또한 PEG 4000 0.1mg/l를 첨가한 도금욕에 OP-10의 농도를 변화시켜 가면서 첨가한 뒤 도금속도를 측정한 결과 OP-10의 첨가농도가 0.1mg/l인 경우 최고의 도금속도를 나타냈으며 PEG 4000 단독으로 첨가했을 때의 도금욕에서 보다 더 빠른 값을 보였다.

기본욕에 5mg/l의 α,α' -dipyridyl과 pyridine을 안정제와 촉진제로 첨가한 도금욕(이하 혼합욕으로 표기)에 PEG 4000만을 첨가했을 때 보다 OP-10을 혼합 첨가한 경우의 도금속도가 빨랐으므로 혼합욕에 계면활성제로 OP만을 첨가했을 때의 영향을 알아볼 필요가 생기게 되었다. 따라서 OP시리즈중 OP-6, 7, 9, 10의 4가지를 선택하여 이들 농도 변화를 0.1mg/l로부터 0.8mg/l 범위에서 도금속도의 영향을 검토하였으며 이의 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 도금속도는 OP첨가량 증가에 따라 차차 증가하다가 최고점에 달한 후 더이상 증가하더라도 점차 감소하는 경향을 보였다. 즉 OP-6, 7 및 9인 경우 0.4mg/l첨가시의 도금욕에서 가장 빨라 각각 8.52, 9.5 및 10.3 $\mu\text{m}/\text{h}$ 의 최고값을 내었다. 그러나 OP-10은 최고속도가 좀더 빠른 12 $\mu\text{m}/\text{h}$ 로 나타냈으며 첨가량이 0.3mg/l에서 최고점을 나타내고 OP시리즈의 첨가량은 0.3~

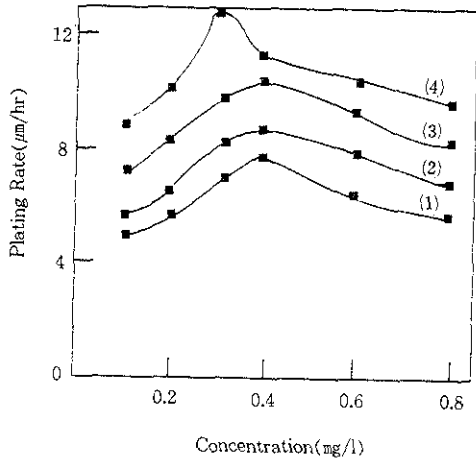


Fig. 4. Plots of plating rate vs. various concentration of OP series in base bath containing 5mg/l of α,α' -dipyridyl, 5mg/l of pyridine at 65°C, pH 12.5.
 (1) OP-6, (2) OP-7,
 (3) OP-9, (4) OP-10

0.4mg/l 범위가 좋음을 알았다. 또한 계면활성제의 분자량 증가에 따라 도금속도의 증가를 보여 부가물 수가 클수록 첨가량이 적어도 효과가 크다는 것을 알 수 있었다. 계면활성제를 단독 또는 혼합 첨가하였을 때 전체적인 외관상의 광택 등은 모두 우수하였다.

3. 3. 계면활성제가 첨가된 욕에서의 NaSCN, NaCN의 영향

계면활성제와 α,α' -dipyridyl, pyridine이 첨가된 도금욕에 자기분해를 방지하기 위해 Cu(I)이온과 선택적으로 착화합물을 형성하는 NaSCN, NaCN을 추가로 5mg/l와 0.5mg/l를 첨가하였을 때의 도금속도를 측정하였다. Fig. 5는 혼합욕에 NaCN 0.5mg/l을 추가 첨가하고 계면활성제의 농도를 변화시키면서 도금속도를 측정하여 그 결과를 나타낸 것이다. 계면활성제가 0.2mg/l첨가되었을 때 가장 높은 도금속도를 가졌고 PEG를 계면활성제로 사용한 경우보다 OP시리즈를 계면활성제로 사용한 경우에 더 좋은 도금속도를 얻었다. 외관상으로 보아 5mg/l를 첨가하였을 때의 도금표면이 0.5mg/l를 첨가하였을 때의 도금표면보다 광택도 떨어지고 약간의 cloudy현상을 보였다. PEG와 OP가 함께 첨가된 욕에 NaCN을 첨가했

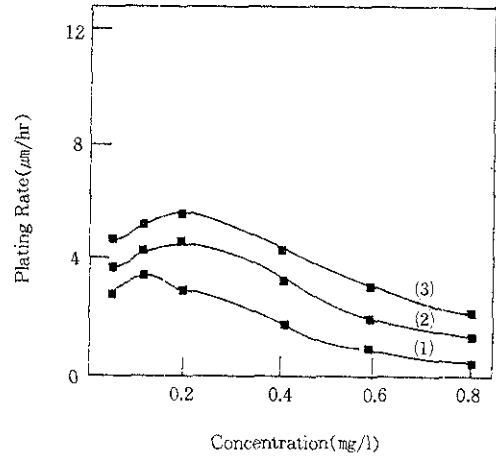


Fig. 5. Plots of plating rate vs. various concentration of surfactants in base bath containing 5mg/l of α,α' -dipyridyl, 5mg/l of pyridine and 0.5mg/l of NaCN at 65°C, pH 12.5.
 (1) PEG 4000, (2) OP-6, (3) OP-10

을 때의 도금속도 역시 단독으로 첨가했을 때보다 빠른 도금속도를 나타내었다. NaSCN도 도금속도는 약간 떨어지나 거의 비슷한 경향을 나타내었다.

3. 4. 첨가제가 욕의 안정성에 미치는 영향

안정제로 α,α' -dipyridyl을, 촉진제로 pyridine을 도금욕에 첨가한 뒤 우수한 도금속도를 갖는 OP시리즈를 첨가한 도금욕에서의 안정성을 검토하였다. Fig. 6은 기본욕에 pyridine 5mg/l를 첨가한 뒤 α,α' -dipyridyl을 5mg/l, 50mg/l와 500mg/l 첨가된 욕에 OP-6와 OP-10의 농도를 변화시켜가며 자기분해가 일어나는 시간을 측정된 결과이다. OP-6의 첨가량이 0.2mg/l일때 가장 안정하였으며 이를 경계로 OP-6의 첨가량이 증가하거나 감소함에 따라 자기분해 시간이 짧아짐을 알 수 있었다. 또한 안정제인 α,α' -dipyridyl을 다량 도금욕에 첨가하면 안정성은 매우 좋아보이나 실제로 도금시 도금속도가 매우 늦어 실용화 면에서는 바람직하지 못하다. OP-10이 계면활성제로 첨가된 경우의 도금욕의 안정성 변화에 있어서 OP-6은 2mg/l 첨가시 안정성에 있어 매우 강한 피크를 나타냈으나 OP-10인 경우에는 500mg/l를 첨가하여도 매우 완만하게 되며 5mg/l인 경우에도 6시간 이상까지 자기분해가 일어나지 않는 상당히 안

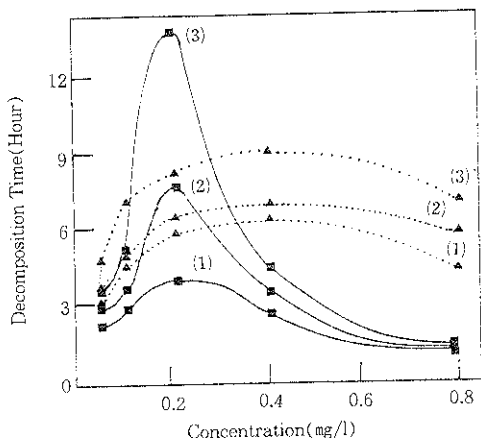


Fig. 6. Bath stability vs. various concentration of OP-6 and OP-10 with different amount of α,α' -dipyridyl in base bath containing 5mg/l of pyridine at 65°C, pH 12.5. (—) : OP-6, (.....) : OP-10
 (1) 5mg/l of α,α' -dipyridyl,
 (2) 50mg/l of α,α' -dipyridyl
 (3) 500mg/l of α,α' -dipyridyl

정된 도금욕임이 판명되었다.

기본욕에 5mg/l의 α,α' -dipyridyl과 pyridine이 첨가된 도금액에 OP-10 0.4mg/l를 첨가한 것과 이 용액에 PEG 4000 0.1mg/l를 첨가한 액, 그리고 이 도금액에 각각 NaCN 및 NaSCN을 0.4mg/l씩 추가 첨가한 도금액의 안정성을 조사하였으며 이를 Table 2에 표시하였다. OP-10만이 첨가된 액의 안정성은 6.5시간인데 반해 다른 액은 매우 낮은 안정성을 나타내었다. 특히 Cu(I)이온의 착화력이 큰 NaCN 또는 NaSCN을 추가로 첨가하여 액의 안정화를 도모하였으나 반대로 안정성이 NaCN 또는 NaSCN을 첨가하지 않았을 때보다 더 좋지 않은 결과를 나타내어 필요 이상으로 굳이 NaCN이나 NaSCN을 첨가하지 않고 OP시리즈만을 첨가하는 것만으로 좋다고 판단되었다.

Table 2. Effects of Stability on Additives in Base Bath containing α,α' -dipyridyl, pyridine and OP-10

Bath composition	Stability (hours)
Without additives	6.5
PEG 4000	5.5
NaSCN	3.2
NaCN	2.6

3. 5. 도금속도에 미치는 온도의 영향

온도 변화에 따른 도금속도의 거동을 살펴보기 위하여, 광택, 도금속도, 안정성에서 우수하다고 판단된 위의 실험결과를 토대로 하여 욕에 계면활성제로 OP-10을 첨가한 경우와 OP-10에 PEG 4000을 혼합하여 첨가한 경우, OP-10에 PEG 4000과 NaCN을 첨가한 도금욕에서의 도금속도에 대한 온도의 영향을 검토하였으며 이 결과를 Fig. 7에 나타내었다. OP-10 0.2mg/l에 대한 온도변화 시의 도금속도를 측정된 결과 온도가 상승함에 따라 석출속도가 증가하며 25°C에서 45°C까지는 도금속도가 비교적 완만히 증가하다가 65°C, 75°C에서는 도금속도가 8 μ m/h 이상 10 μ m/h까지 급격히 증가하였다. 75°C 이상이 되면 도금액이 cannizzaro반응과 같이 부반응으로 인해 도금속도가 감소하면서 도금액이 쉽게 분해되었으며 포름알데히드의 증발냄새가 나기 시작하는 온도 이상에서 석출된 도금피막은 부풀음이 발생하였으나 도금온도 65°C에서 생성된 도금막은 전혀 부풀음이나 구름진 현상이 없었고 우수한 광택을 나타내었다. 계면활성제가 첨가된 도금액에서는 온도가 높더라도 외관이 좋고 광택이 나는 석출물을 얻을 수 있었다. 또한 본 실험은 대부분 65°C에

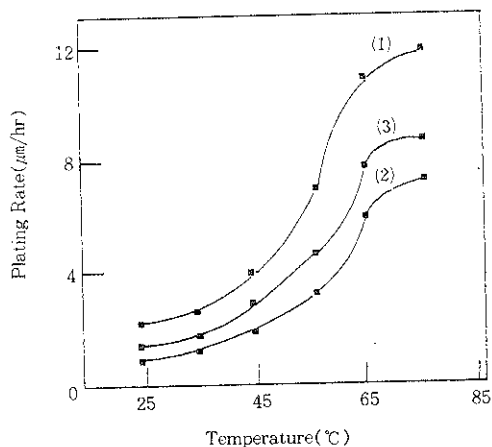


Fig. 7. Plots of plating rate vs. temperature in base bath containing 5mg/l of α,α' -dipyridyl 5mg/l of pyridine at 65°C, pH 12.5.
 (1) 0.3mg/l of OP-10
 (2) (1) + 0.2mg/l PEG 4000
 (3) (2) + 0.5mg/l NaCN

서 행하여 좋은 결과를 얻었고 실온 근처인 30℃에서도 석출속도는 0.3~0.5 $\mu\text{m}/15\text{min}$ 정도로 조금 낮지만 도금피막에 하등 결합이 없는 도금면을 얻을 수 있어 저온욕으로도 사용 가능하다고 보아진다.

3. 6. 첨가제가 밀착성과 열안정성에 미치는 영향

혼합욕에 여러가지 계면활성제의 농도를 변화시켜가며 단독 또는 혼합하여 첨가하였을 때, 그리고 여기에 NaCN 및 NaSCN을 첨가하였을 때의 밀착력을 Table 3에 표시하였다. 계면활성제가 첨가됨에 따라 밀착력은 약간의 변화만을 보였는데 이는 도금속도가 빠르게 되면 밀착력이 저하되는 경향이 있으므로 이로 보아 계면활성제가 첨가됨에 따라 동일한 도금속도에서는 밀착력이 좋아짐을 알 수가 있었다. OP-6, OP-7, OP-9, OP-10을 첨가한 경우에 생성된 도금층의 밀착력은 3.01 kg/mm², 2.95kg/mm², 2.62kg/mm², 2.59kg/mm²으로 약간씩 감소하는데 그 이유는 상대적인 도금속도가 8.3 $\mu\text{m}/\text{h}$ 에서 12 $\mu\text{m}/\text{h}$ 까지 증가하기 때문에 생기는 밀착력의 감소로 생각된다. 그러나 OP-10에 PEG 4000을 첨가한 욕에서 석출된 도금피막의 밀착력은 OP-10 단독의 밀착력보다 약간 떨어짐을 알았다. 안정제와 촉진제 계면활성제가 첨가된 도금욕에 NaSCN과 NaCN을 첨가한 경우는 밀착력이 2.42kg/mm², 2.21kg/mm²로 떨어짐을 알 수 있었다. 밀착력만으로 볼때는 PEG 4000을 계면활성제로 사용해서 생성된 도금층이 OP-10 단독 첨가쪽보다 약간 우수하였으나 도금액의 안정성과 도금층의 외관 상의 광택, 도금속도, 인장력

등을 고려해 볼때 OP시리즈를 계면활성제로 첨가시킨 경우의 도금층이 훨씬 양호하다는 결론에 이르렀다. 이 밀착력 범위는 PCB 구리도금으로 아무 지장이 없는 값에 해당한다.

에폭시 수지와 구리도금층과는 열팽창계수가 서로 다르므로 구리도금된 시편에 열적 충격을 주게 되면 밀착력이 나쁜 경우 박리나 부풀음 현상이 일어나게 된다. 혼합 OP시리즈의 계면활성제를 첨가한 욕에서 구리도금된 시편에 열충격을 10회 이상 반복하여도 외관상으로 광택, 부풀음 등의 변화가 일체 없었으며 SEM을 통한 표면 morphology의 관찰에서도 열충격 시험전후의 차이점이 전혀 발견되지 않아 계면활성제로 OP시리즈를 사용한 경우 아주 우수한 밀착력을 갖고 있음을 알 수 있었다. 즉 OP시리즈가 첨가됨에 따라 도금속도, 광택, 도금액의 안정성 뿐만아니라 구리도금된 시편의 열적 안정도도 매우 우수함이 판명되었다.

3. 7. 생성된 구리도금피막의 기계적 성질

OP-10에 PEG 4000 또는 NaCN을 첨가한 도금액중에서 스테인레스강에 30 μm 의 도금을 한후 이 구리도금층을 박리하여 이의 인장강도와 연신율을 측정하였다. 인장강도의 경우 OP-10에 NaCN 0.5mg/l를 첨가한 경우보다는 OP-10만을 계면활성제로 첨가한 경우가 약 1.5배의 증가를 보였으며, 연신율을 계산한 결과 OP-10에 NaCN 0.5mg/l를 첨가했을 때의 도금층의 값이 OP-10만을 첨가한 경우보다 약 20% 정도 적음을 알았다.

4. 결 론

우수한 물성을 나타내는 무전해 구리도금액을 개발하기 위해 계면활성제의 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 안정제는 $\alpha\alpha'$ -dipyridyl 5mg/l 농도가 좋았으며 촉진제는 pyridine 5mg/l에서 좋은 결과를 얻었다.
- 2) 계면활성제는 polyoxyethylene octylphenylether 시리즈가 좋았으며 특히 OP-10을 첨가했을 때 도금속도가 가장 우수하였다.
- 3) 안정제, 촉진제, 계면활성제의 첨가량이 많아지면 도금속도가 감소하였다.
- 4) 안정제 촉진제가 첨가된 기본욕에 OP-10

Table 3. Effects of Adhesion Strength on Additives in Base Bath Containing $\alpha\alpha'$ -dipyridyl and Pyridine

Bath composition	Adhesion strength(kg/mm)
Without additives	
PEG 4000	2.70
OP-6	3.01
OP-7	2.95
OP-9	1.62
OP-10	2.59
OP-10+PEG 4000	2.56
OP-10+NaCN	2.21
OP-10+NaSCN	2.42

0.2~0.5mg/l첨가한 욕에서 65℃, pH12.5에서 최고 12 μ m/h의 도금속도를 얻을 수 있었고 석출물의 인장강도와 연성도 좋았다.

감사의 글

본 연구는 1989년 과학기술처의 특정연구개발사업의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다 바입니다.

참고 문헌

1. L. A. Kadison and E. Mogueire : U. S. Patent 3, 745, 940(1973)
2. H. Narcus : Met. Finish. J., 45, (1947)64.
3. E. B. Saubestre : AES Proceeding, 46 (1959) 264
4. M. Gulla : U. S. Patent, 3, 846, 138 (1974)
5. K. Kishita : U. S. Patent, 3, 902, 707 (1975)
6. F. Pearlstein : U. S. Patent, 3, 222, 195 (1965)
7. M. Matsuoka and T. Hayashi : Met. Finish. J., 83 (1985) 85
8. F. Schneble, R. Zeblysky, J. McCormack, and J. Williamson : U. S. Patent, 3, 310, 430 (1967)
9. C. Bartlett, R. Rust, and R. Rhodes : Plat. Surf. Finish., 65 (1978)36
10. F. Schneble, J. McCormack, and R. Zeblysky : Japan Patent, 42-18201, 48-34975
11. E. B. Saubestre : Plating, 59, (1972)563
12. J. Nuzzi : Plat. Surf. Finish., 70 (1983) 52
13. Y. Okinaka : J. Electrochem. Soc., 123 (1976) 475
14. J. Grunwald and H. Rhodenizer : Plating, 58 (1971)1004
15. H. Honma and S. Mizushima : Met. Finish. J., 82 (1984)47