

# 無電解 銅鍍金



金 弘 球  
(산업기술정보원 책임연구원)

## 目 次

1. 머리말
2. 浴組成
3. 銅鍍과 内部 應力
4. 特性
5. 맺는말

〈이번호에 전제〉

## 1. 머리말

무전해 동도금은 플라스틱 등의 부도체 표면을 금속화하는 방법으로써 1960년쯤부터 본격적인 연구가 작되었다. 최초의 무전해 동도금욕은 웨빙液에다, 포름알데히드를 첨가한 것으로, 안정성이 없어서 오랜 사용에 견디지 못하는 것이었다. 1970년쯤부터는 인쇄 배선판의 Through Hole내의 도전화를 목적으로 검토되었다. 그러나 초기에는 오로지 안전성에 주안이 두어져 석출막 두께도 1 $\mu$ m 이하의 박막용 동도금이였다. 이것은종래의 인쇄 배선판의 제조방법인 Subtractive法으로부터, Partly-Additive法 및 Full-Additive法에 의한 제조 방법에는 필요 불가결한 방법이고, 연구의 관심이 고속화, 고물성화, 나아가서는 환경오염의 개선으로부터, 포르말린을 사용하지 않고, 다른 환원제로 대체하는 무전해 동도금욕으로 바뀌어가고 있다. 그리고 최근에는 앞서 언급한 바와 같이 인쇄 배선판의 Through Hole 도금에 있어서 Full-Additive法, Partly-Additive法이 실용화되고 있다. 이들의 도금법에서는 25~30 $\mu$ m의 무전해 동도금 피막이 필요하고 연성이나 항장력이 우수한 피막특성이 요구된다.

특히, 동피막의 연성 성질이 요구되는데, 연성에 영향을 주는 인자로서는, 결정입경이나 격자변형, 첨가제, 수소흡수, 결정배향, 도금조건, 열처리 등의 영향에 대하여 논의하고 있다.

무전해 동도금 피막의 응력에 관해서는 별로 논의가 진행되고 있지 않는 것이 현상이고 논의되고 있는 것은 거의 전부가 Macro 내부응력이 아닌 Micro 내부응력에 관한 것이다.

## 2. 浴組成

무전해 동도금액은 동염, 착화제, 환원제, 첨가제, pH 조정제의 성분으로 조제되나, 박막(0.2~1 $\mu$ m)에는 착화제로써 루셀염이 사용되고, 후막(2 $\mu$ m이상)에는 착화제로써 루셀염

이 사용되고, 후막(2 $\mu\text{m}$ 이상)에는 EDTA염이 사용되고 고온에서 도금된다. 환원제로서는 포름알데히드가 사용되고 있다.

무전해 동도금 피막의 물리적 성질은 욕조성에 의존하는 경우가 많다. 착화제나 첨가제 농도에 따라, 석출 속도, 피막의 물리적 성질, 결정 입경 등이 변화한다. 피막의 격자 변형에 관해서는 착화제, 첨가제 농도에 의존하는 경향이 있고, 격자 변형이 적은 무전해 동도금 피막은 피로 유연성이 향상된다. 포름알데히드를 환원제로 한 동도금욕에 있어서, 욕 조성이나 도금 조건 및 열처리가 도금 피막의 내부 응력에 미치는 영향을 고찰한다.

그리고 무전해 동도금에서는 제2동 이온을 환원시키기 위한 환원제의 산화반응을 이용하고 있으므로 석출 반응의 제어는 욕 조성이나 조건에 의존하고 있고 이들의 컨트롤이 대단히 중요하다.

### 2.1 粒界 Void

무전해 동도금의 반응은  $\text{Cu}^{2+} + 2\text{HCHO} + 4\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}^0 + 2\text{HCOO}^- + \text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 와 같이 진행하고, 수소 가스의 발생을 동반하는 피막중에 확산성 수소가 흡수되어 입계 VOID의 사이즈는 수소의 압력에 의존하고, 입계 VOID의 사이즈가 적은 경우에는 뒤틀림이 압축응력이고, 큰 경우는 인장응력이다. 흡수된 수소의 압력이 크게 됨에 따라서 응력을 증가하는 경향에 있다.

### 2.2 熱處理

무동해 동도금 피막을 열처리함에 의해서 피막의 항장력이 늘고, 연신률도 향상된다. 이것은 격자 뒤틀림의 완화 및 함유 수소의 방출에 의한 것이고, 또한 공석한 유기물질 등의 영향도 고려되어야 할 것이다.

### 2.3 無電解 銅鍍金浴의 分析

밀바탕 도금욕의 실온욕은 석출 속도가 낮고, 부반응의 진행도 늦으므로 욕 조성의 변동

이 적으며, 따라서 하루 동안 여러 번에 걸쳐 反應種(제2동 이온, 포르말린 수산화나트륨) 농도를 측정하고 보정하면 좋다.

그러나, 후막용의 고속욕은 석출 속도가 빠르고, 부반응도 격심하게 일어나므로 액조성이 현저하게 변동한다. 이 때문에 반응 종류의 농도는 자동 분석, 자동 보급에 의한 관리를 연속적으로 행하고 또 미량 성분의 변동에도 주의가 필요하다. 후막 무전해 동도금은 석출 피막의 성분이 그대로 인쇄 배선판의 전기적 성능이나, 접속 신뢰성을 결정하기 때문에 욕의 관리만이 아니고, 피막의 평가가 필요하게 된다.

또 새로운 무전해 동도금욕의 분석이나 욕 관리도 검토되고 있는데, 먼저 등속 전기 영동법에 의하여 착화제나 미량 성분, 부생성물이 측정되었다.

그리고 광장광도법에 의한 pH의 간접 측정, 전위차 적정법에 의한 HCHO의 정량 등도 검토되었다. 또한 전기 화학적인 숫법도 제안되어 “크로노포텐쇼메트리”法, “크로스타트”分極抵抗法, 혼성 전위의 측정 등에 의해서, 욕의 노화, 석출 속도 및 욕 조성을 분석하였다.

### 2.4 鍍金浴의 리사이클

격막 전해조는 3실로 되어 있고, 중간실에 노화한 무전해 동도금액을 넣고 陽極室에 0.1M · Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액, 陰極室에 0.1M · NaOH 용액을 넣는다. 中間室과 양극실 사이의 隔膜은 음 이온 교환막(예를 들면, 세레미온 AMT-10)으로, 음극에는 18-8 스테인리스강, 양극에는 2酸化鉛 電極을 사용한다. 陰이온 교환막의 한계 전류밀도는 약 4A/dm<sup>2</sup>이며, 副生成物 제거의 효율은 黃酸 이온과 蟻酸 이온, 공히 9 mol / A · hr이다.

그리고 황산 이온은 양극실에서 축적되고, 의산 이온은 양극실의 2산화연 전극상에서 산화한다. EDTA를 전부 회수하기 위해서는 무전해 동도금액의 동 이온을 제거할 필요가 있

다. 동 이온을 제거한 후 50wt% 황산을 사용하여, 액의 pH를 1.5로 하고 불용성의 유기산으로 여과 회수한다. 회수제 이용을 10 사이클 반복한 EDTA를 사용하여 무전해 동도금욕을 처리하여도 욕의 안정성이나 석출속도, 피막의 연성에는 전혀 영향이 없다.

### 3. 銅鹽과 内部 應力

황산동, 염화동, 탄산동, 초산동을 비교한 경우, 어느 것이나 응력은 압축 응력을 나타내고, 동염 差異에 따른 응력의 변화가 없다. 염화동 및 탄산동을 사용한 욕에서는 높은 응력을 얻었으며, 또한 석출 속도에 관해서도 거의 차이가 없었다.

응력은 첨가제의 종류 및 첨가제 농도에 의존하는데, 첨가제 농도의 증가에 따라 압축응력은 감소하였다.

그리고 욕의 pH가 높아짐에 따라서, 응력은 증가하고, pH가 12.6이상이 되면 급격하게 증가하며, 피막의 신장율은 pH가 높아짐에 따라서 신장율은 저하하였으나 신장율은 욕성분이나 첨가제의 종류나 석출속도 등에 영향을 받기 쉽다.

### 4. 特性

#### 4.1 異狀 析出

무전해 동도금욕을 장기간에 걸쳐서 사용하면 (1) 도금 레지스트相으로의 석출, (2) 돌기물의 생성, (3) 얼룩相의 석출이 발생하여 膜 物性의 저하를 일으킨다.

이 이상 석출은 주반응이나 부반응으로 생성하는 축적 이온에 의하여, 용존산소 농도의 저하 및 용액의 점성이 증가하였을 때, 현저하게 촉진되는데, 이것을 개선하는 방법은 도금욕 중의 용존 산소 농도를 高 레벨(2.0~2.5PPH 정도)로 유지하거나 또는, 副 生成物의 축적을 지연시키는 것 등을 생각할 수 있다. 따라서 연속적인 공기 교반이나 여과는 필요 불가결하고, 反應種(第2銅 이온, 포르말린, 수산화 나트륨)이나, 미량 성분의 컨트롤

이 대단히 중요하다.

#### 4.2 均一 석출성

무전해 동도금은 원리적으로 생각하면 균일 석출성이 뛰어나나, 무전해 동도금을 적용하여도, 특히 미소경 내에서는 석출 반응시에, 발생하는 수소 가스의 흡착이나, 도금액 유동의 감소에 의한 촉매 활성도의 저하에 의하여, 도금 피막의 균일 석출성이 크게 저하될 수 있다.

기관의 경사나 진동 또는 도금욕의 표면장력을 낮추어서 발생 수소가스의 이탈을 개선시키거나, 도금욕의 용존 산소 처리나 浴 負荷量을 컨트롤하거나, 또는 전처리 공정을 개선함으로써 촉매 활성도의 저하를 억제하여 균일 석출성을 향상시킨다.

#### 4.3 結晶 構造

무전해 동도금으로 얻어진 피막은, 결정입이 집합한 다결정체로 결정입의 경계에는 입계가 생긴다. 무전해 동도금은 수소 가스의 발생을 동반하기 때문에 그곳에는 확산성 수소를 흡장한 입계 VOID가 형성되기 쉽고, 이 때문에 전기 동도금 피막과 비교하여 취약하게 된다. 무전해 동도금 피막의 결정 배향은 통상 細密 층진을 취하지 않는다. (100) (110) 면의 성장이 서서히 소멸하고, 결과적으로 (111) 면이 우선적으로 배향한다. 그러나, 개면 활성제를 첨가한 욕으로부터 얻어지는 피막의 결정 배향을 촉진 밀도가 낮은 (100) 면의 성장이 방해되어, (111) (110) 면의 성장속도가 높아지고 최종적으로 (100) 면이 살아남는다. 무전해 동도금 피막 밀바탕의 결정을 받아 성장한다. 그러나, 도금 조건에 의해서도 영향을 받는데 이들이 피막의 결정 구조를 결정한다.

니켈이나 코발트에서는 환원제에 치아인산염이나, 디메칠아밀보란(DMAB)을 사용하면 얻어지는 피막 중에는 인 또는 붕소가 혼입되고, 결정화는 미세화하고, 비정질 구조를 형

성한다. 그러나, 동은 非金屬과의 친화력이 낮고, 흡착되지 않기 때문에 피막 중에는 인이나 붕소는 거의 혼입하지 않고 조대한 결정이 되는 것이 특징적이다.

#### 4. 4 高速化

무전해 동도금의 석출 속도는 그 반응 기구상 전기 동도금과 비교하여 현저하게 늦으며 특히, 기계적 특성이 뛰어난 피막을 얻기 때문에 각종 첨가제를 가하면 한층 석출 속도는 저하하는 경향이 있다. 여기서 촉진제의 첨가나 전해의 병용, 또한 반응 억제가 적은 無機系의 물성 개량제를 사용한 무전해 동도금이 검토되고 있다.

#### 4. 5 機械的 性質

고연성의 피막은 무전해 동도금욕 중에 제1동 이온의 착화제나, 계면활성제, 이종 금속 이온, 우황 화합물 등을 첨가하거나, 욕온을 높임으로써 얻어진다. 이 피막은 황산동 전기 도금에 가깝고, 평활한 결정이 된다. 또 고항장력의 피막은 제1동 이온 착화제의 에칠렌디아민 등을 첨가함에 의해서 얻고, 피로린산동 전기 도금에 가까운 미세 결정이 된다.

무전해 동도금은 주반응에서, 수소 가스의 발생을 동반하므로 전기 동도금 피막보다도 다량으로 수소가 흡장되기 때문에 막 물성을 비교적 취약하게 된다. 그러나 열처리에 의해서 항장력, 신장 공히 현저하게 향상되므로 무전해 동도금 후의 열처리는 필요 불가결하다.

#### 4. 6 포르마린의 代替 材料

무전해 동도금에서 일반적으로 사용되는 환원제는 포르마린이다. 포르마린은 저렴하며 취급이 용이한 반면, 취기가 강하고, 노동 위생상 및 인체에 악영향이 있고, 대체 재료가 요구되고 있다.

그리고 치아인산염의 양극 산화반응에 대한 금속의 촉매 활성은 Au>Ni>Co>Pt>Cu의 순

으로 감소한다. 따라서 치아인산염을 환원제로 하는 무전해 동도금은 동염만으로는 반응이 생기지 않고, 소량의 니켈염 등의 촉진제를 함유시킴으로써 가능하다.

이 무전해 동도금의 석출 거동은 무전해 니켈도금과 극히 유사하고, 욕중의 니켈과 인의 공석층이 높아져, 결과적으로 전기 저항이 상승한다. 또한 착화제로 구연산, 주석산, 사과酸 등을 사용하면 1몰의 착화제에 대하여 2몰의 제2동 이온을 포함하는 구조가 형성되어 이 욕에 의해 고속의 무전해 동도금이 가능하다.

#### 4. 7 內層 銅薄 處理

다층 인쇄 배선판은 일반적으로 내층용 배선판과 절연층으로 된 프리프레그를 차례로 겹쳐서, 가압과 가열시켜 제조된다.

이때, 內層 銅 配線과 프리프레그와의 충분한 점착력을 얻기 위하여 일반적으로는 아염소산나트륨-알카리 수용액으로 내층동 표면에 산화동을 형성한다.

그러나 이와 같은 내층동 표면 처리를 행한 다층 인쇄 배선판은 Through Hole 도금 공정에서 피클링이 발생하기 쉽다고 하는 문제를 가지고 있는데, 이 피클링은 Through Hole 도금 공정에서 사용하는 산성 처리액이 Through Hole벽으로부터 침입하여 내층동 표면의 산화동 층을 용해시키는 현상을 말한다. 또한, 70℃의 고온 후막용 무전해 동도금액에 침지시킨 경우에도 유사한 현상인, 캐소드데라미네이션이 발생한다. 피클링의 발생은 인쇄 배선판의 제조 공정에 사용하는 각종 처리액이 스며드는 원인도 되고, 내층동 배선과 절연 수지와와의 점착력이 저하한다. 최근 이 피클링을 억제하는 방법으로써 무전해 동도금에 의한 내층 동박 처리가 검토되고 있다.

하나는 통상의 포르마린계의 무전해 동도금액에 특수한 유기질소 화합물을 첨가하고 석출 피막을 미세 요철 형상으로 하고, 다시 이 피막 상에다 시란카프링黻를 도포하는 방법이

다. 이 피막을 거쳐 적층한 에폭시 기판의 強度는 약 1.8kg.f/cm(5mm), 변성 폴리이미드는 약 1.0kg.f/cm(5min)에 달할 뿐만 아니라 피클링도 발생하지 않는다. 또한 치아인산염을 환원제로 하는 무전해 동도금을 사용하여 樹脂相의 析出을 얻는 방법이 있다.

이 방법으로 균일한 표면의 형성이 용이하면서도 석출 매트릭스 중에는 수 퍼센트의 니켈과 인을 공석한다. 이 피막을 거쳐서 적층된 에폭시 기판의 강도는 약 1.3kg.f/cm(60min)에 달하고 피클링도 발생하지 않으면서도 내식성은 순동으로 형성된 피막보다 월등히 높아진다.

### 5 맺는말

인쇄 배선판의 고밀도화에 따라 미소경,

Through Hole이나, 세션회로로의 성막, 또는 내층 동박처리 등에 무전해 동도금의 요구가 높아지고 있다. 또한, 무전해 동도금은 Additive법 인쇄 배선판용으로써 ISO(국제 규격)이나 JIS(일본 공업 규격)의 제정이 진행되고 있다. 따라서 지금까지 미비했던 품질 및 신뢰성의 데이터 표준화도 달성된 것 같다. 그리고 무전해 동도금 피막의 내부 응력은 도금욕의 성분 및 작업 조건 등에 의존하며, 피막의 물리적 성질은 항장력, 신장율 등에 차이는 인지할 수 있으나, 이들의 성질은 다른인자의 영향이 높기때문에 내부 응력과의 관계에 대해서는 아직까지 명확하게 단정할 수 없다. 그러므로 응력의 발생 메카니즘, 요인 등에 대해서는 앞으로의 연구에 기대해야 할 것이다. <♣>

## 안 **특허기술기업화상담센터** 내

본회 특허기술기업화 상담센터에서는 아래의 일정으로 무료 상담을 해 드리고 있습니다.  
 KOEX별관 2층(551-5571~2)에 마련된 동 상담센터를 많이 이용해 주시기 바랍니다.

### <상담 요원>

	월 요 일	목 요 일	상담 시간
매월 1주	김영길 변리사	황종환 변리사	14:00~17:00
2주	박상수 본회상근부회장	·	·
3주	김영길 변리사	·	·
4주	김관형 본회상근이사	·	·