

Alumina 소지상의 무전해 동도금층의 밀착력에 미치는 안정제의 영향

최순돈, 이희록

영남대학교 금속공학과

The Effects of Stabilizers on Adhesion of Electroless Copper Deposits on Alumina

H. R. Lee and S. D. Choi

Dept. of Metallurgical Eng., Yeungnam University, Kyongsan 712-749

Abstract

In order to improve adhesion of electroless copper deposits on alumina substrates, some stabilizers such as 2-Mercapto Benzothiazole, thiourea and NaCN were added over a wide range of concentrations. The adhesion tests of the deposits were performed by using the cellophane tape and the push-pull scale.

With the minor addition of the stabilizers, 2-MBT having a large molecular size gives poor adhesion, together with a finer grain structure, whereas Thiourea and NaCN show a high mechanical strength of the deposits. The high mechanical strength is supposed to be due to the easy desorption of hydrogen gas generated from the electroless reactions. A large amount of the three stabilizers decreases the adhesion for all the cases, resulting from strong adsorption of the stabilizers to the substrates.

1. 서 론

무전해 도금법은 용액 중에 존재하는 금속이온을 외부로부터 전기적인 에너지를 공급하지 않고 환원제를 이용한 환원반응에 의하여 소지표면에 석출시키는 도금법으로 1950년 Brenner와 Riddell¹⁾이 처음으로 sodium hypophosphite 환원제를 개발하였다. 이 도금법은 그 후 주로 플라스틱과 같은 비전도체 위에 장식 및 방식용으로만 사용되다가 차차 기능도금으로서의 역할을 수행해 가고 있다. 그러나 LSI package, printed circuit board, sensor

재료 등에 사용되는 무전해 동도금은 그 전반적인 문제점인 도금속도, 욱의 안정성, 표면의 평활화, 밀착성 등이 해결되어야 공업적으로 더욱 폭넓게 이용될 수 있다.

최근 전자공업의 발달과 더불어 전자부품에 ceramics의 사용이 점차 확대되고 있는 추세에 있으며, ceramics상의 전극이나 미세회로 구성의 표면 메탈라이징(metallizing) 기술이 크게 요구되고 있다. Al₂O₃ 소지 상에 메탈라이징시키는 방법은 paste법, cladding법, 진공 증착법, 무전해 도금법 등이 있으며, 그 중 무전해도금법은 다른 방법에 비해

밀착력이 큰 도금층을 얻을 수 있다. 그러나 종종 Alumina 상의 무전해 동도금 후, 소지와 도금층 사이의 밀착성이 좋지 않아 부품의 가공이나 사용 중에 발생하는 열충격 (thermal shock)으로 인한 소지표면과 도금층의 박리되는 현상이 일어나고 있다.

밀착성에 관한 연구로 Amico와 Deangelo 등²⁾은 비전도체 소지의 경우 도금할 소지 표면이 소수성인지 친수성인지에 따라 밀착성이 크게 변화한다고 보고하였으며, Honma 등^{3, 4)}은 시편 전처리 공정인 에칭과정에서 에칭액 조성, 처리시간 및 소지 표면 상태의 차이에 따라 밀착력이 크게 변한다고 하였다. Bhatgadde와 Mahapatra⁵⁾는 촉매부여공정에서 촉매액 중의 Pd와 Sn의 농도비와 도금액에서의 환원제와 금속염의 농도비에 따른 밀착력의 차이를 발표하였으며, 박용수⁶⁾는 밀착력에 영향을 미치는 소지 표면의 etching 시간 차이에 따른 밀착력의 변화에 관하여 연구하였다.

한편, 도금액의 수명을 증가시키는 안정제는 소량 첨가로 도금층의 표면조직에 지대한 영향을 미치므로 도금층의 밀착력을 변화시킬 것으로 기대된다. 안정제의 성분과 역할에 대한 연구는 그 대부분이 특허화되어 있다. Aycock, Krauss와 Huie 등⁷⁾은 안정제로 NaCN, V_2O_5 , 또는 2-MBT를 첨가했을 때의 도금층 미세조직과 전기저항, 연성, 미세경도 등의 물리적 성질에 관한 연구를 하였다.

이와 같이 밀착력 향상을 위한 선행 연구는 주로 전처리 공정의 변화를 중심으로 이루어졌으며, 도금속 중의 안정제 역할에 관해서는 도금속도와 욱의 안정도, 그리고 물성에 미치는 영향에 대하여 주로 연구되어 왔으나, 도금층의 밀착성에 관한 연구는 거의 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구는 무전해 동도금액의 안정제로 널리 사용되는 2-MBT(2-Mercapto benzothiazole : $C_7H_5NS_2$), thiourea(CH_4N_2S), sodium cyanide(NaCN) 첨가량을 변화시켜 무전해 동도금을 실시함으로써 안정제가 밀착력 향상에 미치는 영향을 조사하는데 목적이 있다.

2. 실험 방법

2.1 시 편

공업적으로 사용되고 있는 회로기판용 99.9% alumina를 시편으로 사용했으며, 절단하여 pull strength 측정에 적합하도록 두께 2mm, 넓이 30mm × 15mm로 준비하였다.

2.2. 도금 공정

본 실험에서 행한 도금공정은 탈지, etching, catalyzing, accelerating, 무전해 도금 순이고 전체적인 공정을 Table 1에 나타내었다.

시편은 NaOH와 C_3HCl_3 로 이중탈지 하였다. etching 공정에서는 HF를 사용하였다. 밀착력은 etching 시간에 따라 증가하나 과도한 에칭은 alumina 소지의 표면 열화로 인해 도금 후의 밀착성이 저하되는 현상을 나타내므로³⁾ 이를 방지하기 위해 10% HF로 10분간 실시하였다.

Catalyzing 공정은 single step process를 사용했으며 0.4 g/ℓ의 $PdCl_2$ 에 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 의 양을 20g/ℓ을 첨가한 높은 농도의 catalyzing용액을 사용하여 Pd의 조밀도를 높이도록 유도하였다⁵⁾.

Accelerating 공정에서는 10% H_2SO_4 를 사용하였고 catalyzing 후의 Sn^{2+} - Pd^{2+} 착염과 accelerating 후의 Pd가 소지 표면에서 이탈되는 것을 방지하기 위해 3차 증류수에 침적시켜 세척하였다. 무전해 도금공정에서는 금속염으로 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 0.05mol/ℓ, 환원제로 HCHO 0.2mol/ℓ, 착화제로 EDTA · 4Na 0.055mol/ℓ, stabilizer로서 0~1.0mg/ℓ 농도 범위의 무전해 도금속을 Buchner 깔때기로 여과하여 고형입자를 제거한 후 60℃, pH 12.5에서 무전해 동도금을 실시하였다. 이 때 도금시간은 도금층의 두께가 $10\mu m \pm 25\%$ 되도록 조정하였다.

Table 1. Electroless Copper Plating Process

| No. | PROCESS | CHEMICAL COMPOSITION AND PROCESS | TEMP (°C) | TIME (MIN) |
|-----|----------------------------|--|-----------|-----------------|
| 1 | Degreasing | 2% NaOH 5min → Water → C ₂ HCl ₃ → Water | Room | 3 min (each) |
| 2 | Cleaning | Ultrasonic | Room | 3 min |
| 3 | Etching | 10% HF | Room | 10 min |
| 4 | Cleaning | Ultrasonic | Room | 3 min |
| 5 | Catalyzing | PdCl ₂ (0.4 g/l) SnCl ₂ · 2H ₂ O (20 g/l) Conc. HCl (200ml/l) | 45°C | 5 min |
| 6 | Rinse | D. I. Water | Room | 3 min |
| 7 | Accelerating | 10% H ₂ SO ₄ | 45°C | 3 min |
| 8 | Rinse | D. I. Water | Room | 3 min |
| 9 | Electroless Copper Plating | CuSO ₄ · 5H ₂ O (0.05 mol/l) HCHO (0.2 mol/l) EDTA · 4Na (0.055 mol/l) Stabilizer (x mg/l) pH : 12.5 | 60°C | 60 min |

2. 3. 실험 장치

무전해 동도금에 사용된 도금조는 유리금속이온이 환원되어 벽면에 석출하는 현상을 방지하기 위하여 pyrex 유리 재질을 사용하였으며, 도금조의 용량을 시편제작에 알맞은 크기인 250ml 정도로 하였다. 시편집계는 알루미늄 소재이며 그 위에 내식, 내열성이 우수한 테프론 테이프로 보호막을 형성하여 도금액의 중앙에 시편을 위치시킬 수 있도록 하였다. 도금액의 온도 변화는 도금 조직 및 도금 속도에 큰 영향을 미치므로 이를 방지하기 위해 용량이 크고 교반이 가능하며 온도편차를 ± 0.2°C 이내로 유지시킬 수 있는 수은 자동 온도조절기가 장착된 이중 stainless plate로 된 항온조를 사용하였다.

2. 4. 분석 및 평가

안정제의 종류와 첨가량을 각각 변화시키면서 얻

어진 무전해 동도금 표면 및 단면의 미세조직은 SEM 사진을 이용하여 관찰하였다.

도금층과 소지사이의 밀착력은 3M tape와 push-pull scale을 사용하여 측정하였다. 3M tape에 의한 밀착력 시험은 도금층 표면에 가로×세로가 1mm×1mm되는 정사각형을 100개 형성시킨 뒤, 3M tape 완전히 부착시켜 이것을 한쪽 방향으로 일정하게 당겨서 tape를 제거하고 소지표면에 잔존하는 사각형상의 도금층의 개수로서 관찰되었으며 이와 같은 방법으로 4회 실시하여 평균값을 산출하였다. push-pull scale에 의한 밀착력 측정 방법은 Honma 등³⁻⁴⁾의 경우와 같이 도금층 위에 측정하고자 하는 위치에 지름 3mm의 원형을 식각하여 주석 도금된 구리봉을 수직으로 납땀한 후 push-pull scale을 연결하여 5mm/min의 속도로 끌어올리며 도금층과 alumina 소지가 분리될 때의 힘(kg중/mm²)을 측정하였다. 도금액 중에 첨가된 안정제의 종류 및 첨가량의 변화에 따른 도금속도의 변화는

중량법을 이용하여 측정되었으며 단위시간당 단위 면적에 석출된 량으로 표시하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

무전해 동 도금층의 밀착력은 시편의 전처리 조건, 도금속도, 도금층의 두께, 열처리 조건 등에 의해 다양하게 변화한다. 도금액의 자발분해를 방지하여 액을 지속적으로 사용할 목적으로 첨가하는 안정제는 도금 반응 과정에서 액 중에 흡입된 불순물에 흡착하거나 생성된 동 석출물에 작용하여 계속적인 Cu의 생성을 억제시킬 뿐아니라 도금속도, 미세조직 및 밀착성에도 안정제의 종류나 첨가량의 차이에 따라 다양한 변화를 나타낼 수 있다. 다음은 안정제인 2-MBT, thiourea, NaCN을 첨가한 후 무전해 동도금을 실시한 Al_2O_3 상의 도금층에 대해서 도금속도와 미세조직이 밀착성에 어떠한 영향을 미치는가를 고찰해 보고자 한다.

3.1 안정제의 도금속도 및 밀착성에 미치는 영향

도금액의 기본조성, pH, 온도를 고정시키고 안정제 첨가량의 변화에 따르는 도금속도의 변화를 Fig. 1 - Fig. 3에 나타내었으며, 밀착성의 변화는

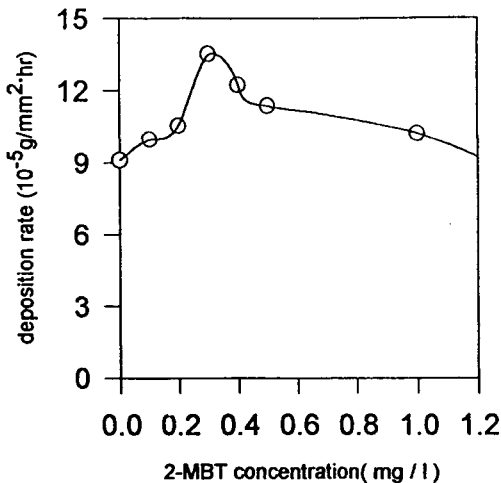


Fig. 1 Effect of 2-MBT concentration on deposition rate.

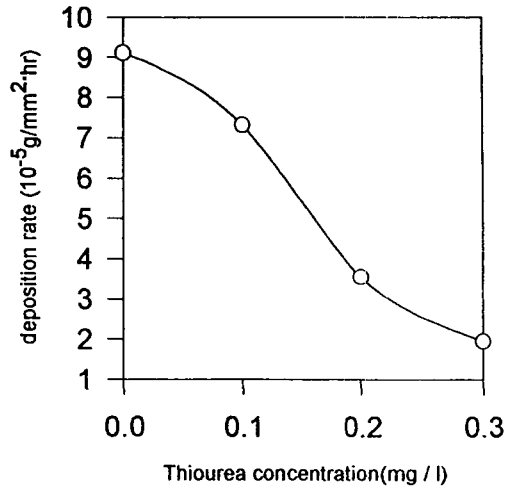


Fig. 2 Effect of Thiourea concentration on deposition rate.

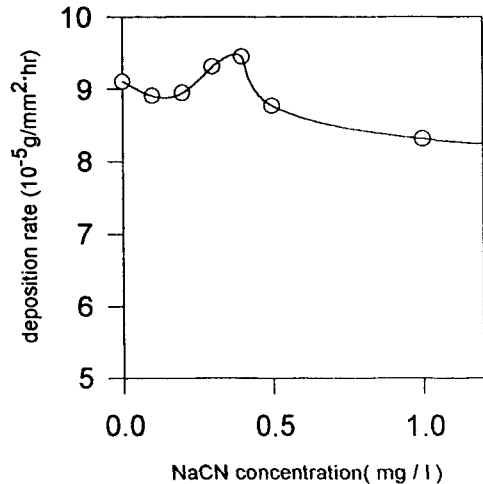


Fig. 3 Effect of NaCN concentration on deposition rate.

Fig. 4-Fig. 6에 나타내었다. 대부분 안정제를 다량 첨가한 경우는 첨가하지 않은 경우에 비해 도금속도를 감소하는 경향을 나타내었다. 2-MBT를 안정제로 사용할 때 첨가량이 0.3mg/l에서 최대의 도금속도를 나타내었으며, 첨가량이 많아질수록 도금속도는 감소했다. Thiourea를 첨가 시에는 첨가하지 않았을 때보다 급격한 도금속도의 감소를

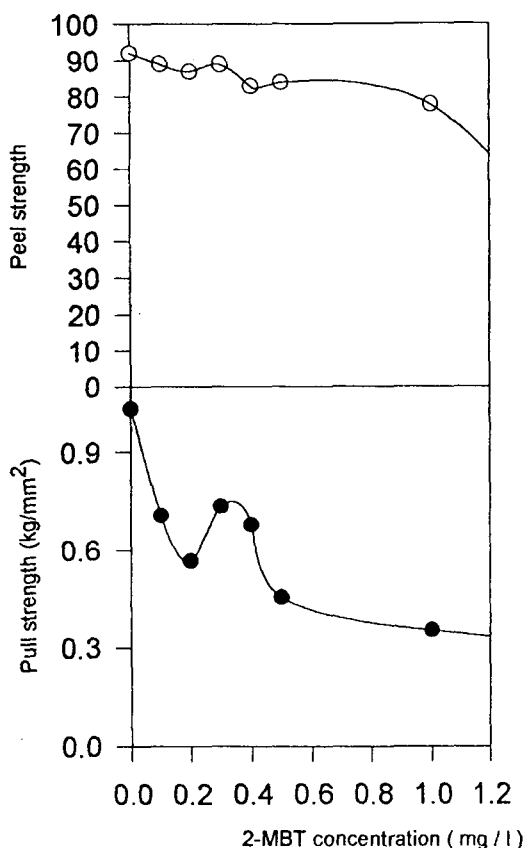


Fig. 4 Peel and pull strengths of electroless copper deposit from MBT stabilized bath.

보였으며, NaCN에 대해서는 0.4mg/l에서 약간의 도금속도의 증가를 나타내었으나 그 이상 첨가량에 대해서는 점차적으로 완만히 감소하는 경향을 나타내었다. 도금 반응속도가 클수록 액의 안정도가 떨어진다고 예상되므로 첨가제에 의한 액의 안정도는 thiourea, NaCN, 2-MBT의 순으로 약해짐을 간접적으로 추측할 수 있다. 이러한 안정도의 차이는 안정제가 착화물을 형성하려는 성질인 Ligand수, S와 N의 영향과 흡착효과의 차이에 의해서 일어난다고 보여진다^{8,10)}. 도금액 안정제로 2-MBT를 0.3mg/l 첨가할 때 최대의 도금속도를 나타내는 현상은 EDTA와 complex를 형성하고 있던 Cu 이온이 안정제의 첨가로 인해 EDTA와

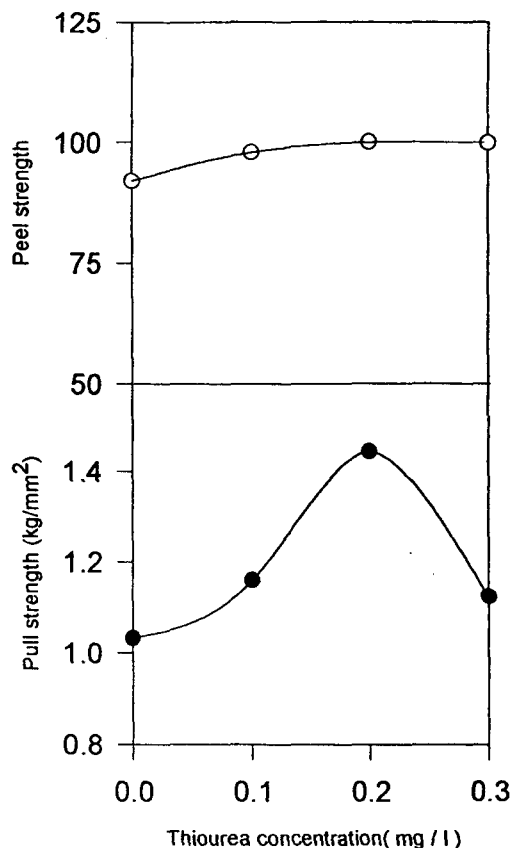


Fig. 5 Peel and pull strengths of electroless copper deposit from Thiourea stabilized bath.

안정제의 ligand 차이만큼 Cu 이온이 유리되어 환원하기 쉬운 형태로 결합하기 때문이다⁹⁾.

도금층의 밀착성은 2-MBT에서는 첨가량을 증가시키기에 따라 감소하다가 0.3mg/l 첨가시 약간의 증가를 보였으나 전체적으로 지속적인 감소를 보였으며, thiourea를 안정제로 사용할 때는 미량 첨가시 (0.1~0.2mg/l) 밀착력이 증가하였다.

NaCN을 첨가했을 경우 미량 첨가시 (0.1~0.2mg/l) 밀착성이 증가하나 첨가량을 증가시킬수록 감소하였다. 이상 사실로부터 도금속도와 밀착성과의 관계에서 고찰해 보면 도금층의 밀착력과 도금속도는 1차적으로 직접적인 연관성이 있다고는 보기 힘들다.

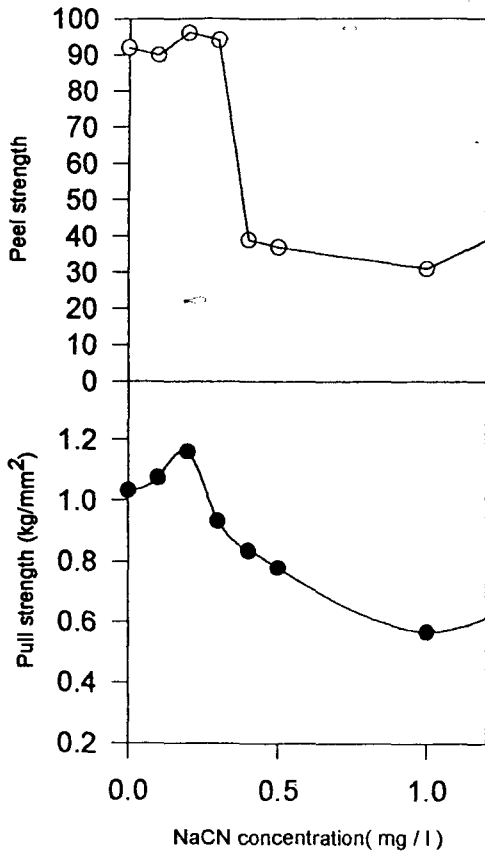


Fig. 6 Peel and pull strengths of electroless copper deposit from NaCN stabilized bath.

안정제의 첨가량을 소량으로 하였을 때 밀착력이 2-MBT는 감소하였고, thiourea와 NaCN은 증가하였다. 2-MBT 경우와 같이 분자의 크기가 큰 안정제는 분자크기가 작은 안정제인 thiourea, NaCN에 비해 소지에 흡착 후 도금시 생성되는 H₂의 탈착이나 균일한 도금을 저해하므로 밀착력이 감소한다고 보여진다. 실제로 분자크기가 작은 NaCN은 소지에 흡착시 생성되는 수소의 탈착을 용이하게 한다고 보고¹¹⁾되어 있다. 확인 실험으로 분자크기가 큰 2,2'-Bipyridyl을 첨가하여 밀착력을 측정하여 보았다. 그 결과 pull strength는 무첨가액인 경우 1.033kg/mm²에서 0.1mg/l와 0.2mg/l의 2,2'-Bipyridyl 첨가시 각각 0.891mg/mm², 0.835mg/mm²

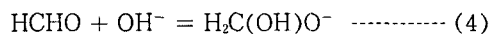
으로 밀착력이 감소하였다. 따라서 흡착이 용이하며 분자크기가 큰 안정제는 소량 첨가시 밀착력을 감소시킨다고 볼 수 있다.

안정제를 다량 첨가시 밀착력은 모든 경우에 있어 감소하였다. 이 이유로는 많은 양의 안정제가 소지에 흡착되어 H₂의 탈착이나 균일한 도금을 힘들게 하기 때문인 것으로 생각되어 진다. 2-MBT, thiourea 경우에 흡착반응으로 도금층에 탄소나 S성분의 pick up¹²⁻¹³⁾이 발생한 예가 관찰되었다. 실제 2-MBT의 경우 고온에서 도금층이 연성을 가진다¹⁴⁾. 이는 고온에서 수소탈착이나 균일도금성이 향상되기때문인 것으로 알려져 있다. 2-MBT의 경우 0.2-0.4mg/l첨가범위에서 밀착력이 증가하였다. 이것은 위의 “도금속도” 부분에서 설명한 바와 같이 이 조성범위에서 Cu⁺⁺-complex의 고리를 끊는데 역할을 하고 그 결과 도금속도가 증가하게 되며 용액내 상당부분의 2-MBT가 흡착보다는 이 반응에 참가하기 때문에 밀착력이 증가하는 것으로 생각된다.

3. 2 도금층의 미세조직과 밀착성

도금층의 표면 미세조직을 Fig. 7~Fig. 9에 나타내었다. 2-MBT를 안정제로 사용하여 도금을 실시한 경우 표면조직은 첨가량이 많아질수록 더욱 미세한 조직을 나타내었으며, thiourea 첨가할 때는 입자군의 응집(agglomeration)이 이루어지고 첨가량이 증가할수록 응집군이 조대해 진다. NaCN을 안정제로 사용시 첨가량이 1.0mg/l에 이르기까지 입자가 미세하게 된다.

흡착이 쉽게 이루어 지는 안정제인 경우 분자크기가 클수록 무전해도금이 방해받기 때문에 입자가 미세화하게 된다. 실제 무전해 동도금이 되기 위해서는 HCHO가 alcoholate ion을 생성하고 이 이온으로 인해 전극에 흡착¹⁵⁾되어 금속이온의 환원이 진행된다.



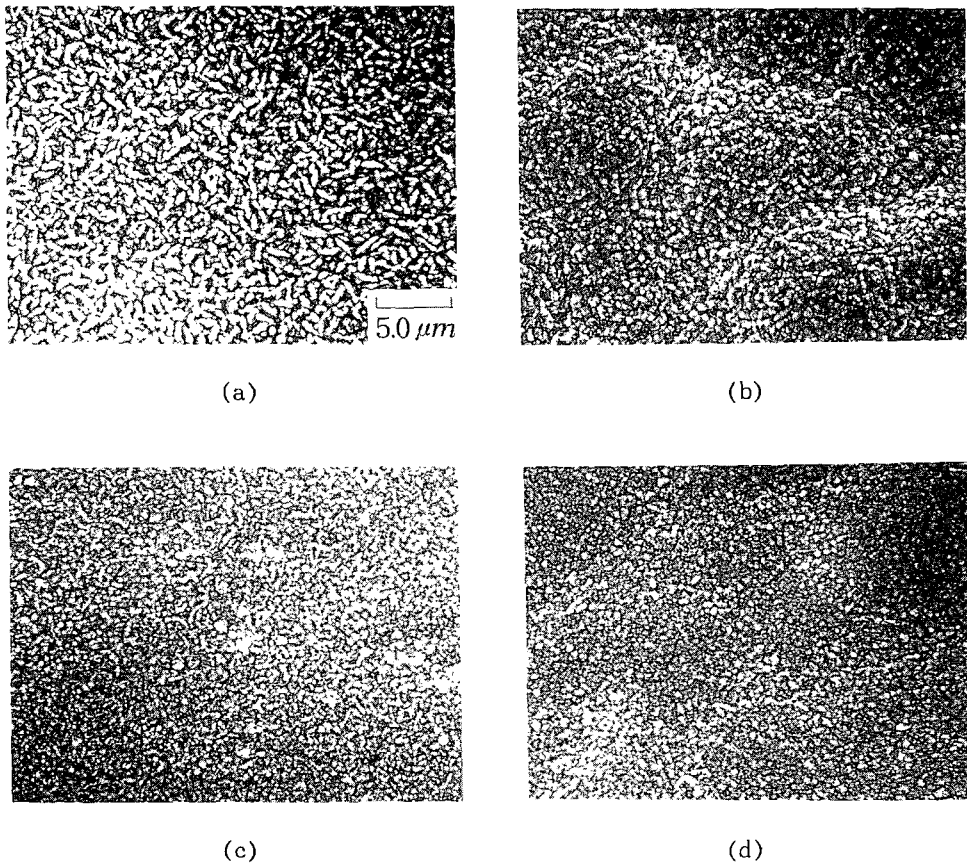


Fig. 7 Surface morphologies of electroless copper deposits obtained from the 2-MBT stabilized bath.
 (a) 0.1 mg/l (b) 0.3 mg/l (c) 0.5 mg/l (d) 1.0 mg/l

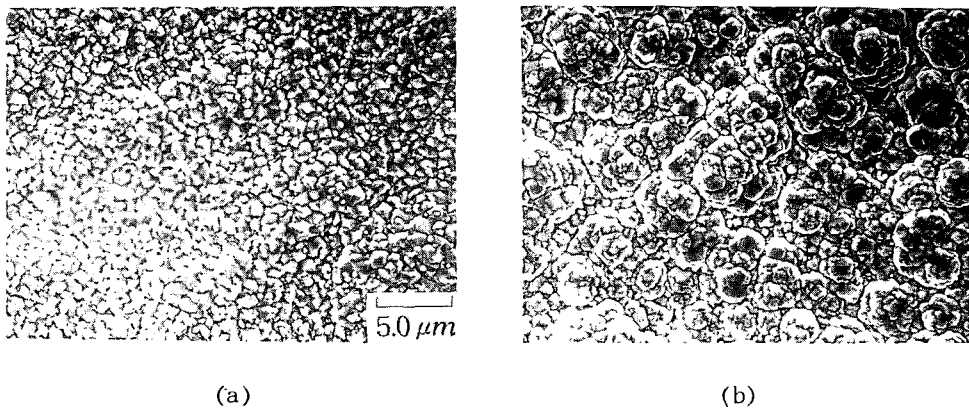


Fig. 8 Surface morphologies of electroless copper deposits from the thiourea stabilized bath.
 (a) 0.1mg/l (b) 0.2mg/l

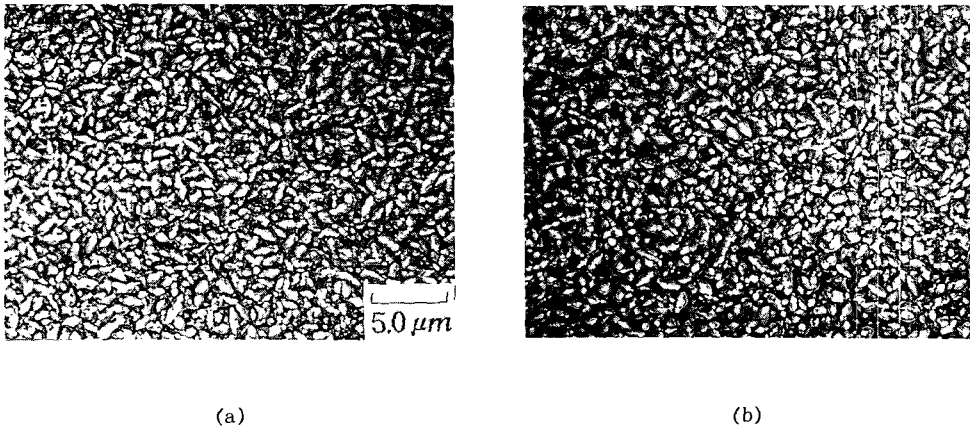
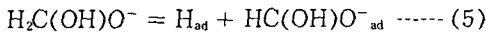


Fig. 9 Surface morphologies of electroless copper deposits obtained from the NaCN stabilized bath.
(a) 0.2 mg/l (b) 1.0 mg/l



여기서 첨자 ad는 흡착을 의미한다. 그러나 안정제가 전극상에 흡착할 경우 위의 alcoholate ion의 흡착이 저해되어 환원속도가 저하한다.

2-MBT의 경우 입자의 크기가 미세화될수록 밀착력이 감소하는 추세를 보이게 되며, thiourea의 경우 입자들의 응집이 일어남에 따라 지속적인 밀착력의 증가를 보이다가 첨가량이 0.2mg/l를 넘어서게 되면 표면조직이 조대하고 불균일한 입자군을 가지며 오히려 밀착력이 감소하게 된다. NaCN의 경우 입자가 전반적으로 미세하고 1.0mg/l의 첨가량에 이르기까지 밀착력이 감소한다. Thiourea의 경우와 같이 입자간 응집이 일어나면 소지면과 도금층간에 압축응력이 형성되어 밀착력이 증가한다고 생각되어 진다. NaCN의 경우도 약간의 응집을 보이고 있으며 압축응력을 가질 것으로 예상된다. 실제 이 안정제를 소량 첨가시 700kg/cm²의 압축응력⁷⁾을 가진다고 알려져 있다.

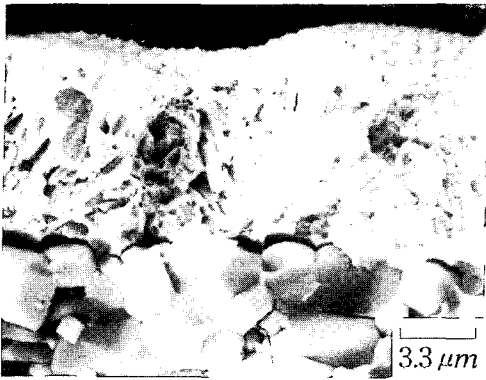
도금층의 단면조직을 Fig. 10과 Fig. 11에 나타내었다. 2-MBT를 안정제로 사용한 때 0.3mg/l 첨가시에는 에칭된 소지의 입계 깊숙히 anchoring되어 있으며 도금표면이 양호한 평활도를 가짐을

알 수 있고, 0.2mg/l 첨가시 소지면표면과 anchoring 상태가 불량하며 도금표면이 평활하지 못함을 관찰할 수 있다. 1.0mg/l 첨가시는 단면조직에 있어 특별히 불량한 도금상태를 감지하기는 힘들었다. 그러나 2-MBT첨가는 columnar structure를 가지며 조직이 조밀하지 못하여 밀착력의 저하를 가져오는 하나의 원인으로 보여진다.

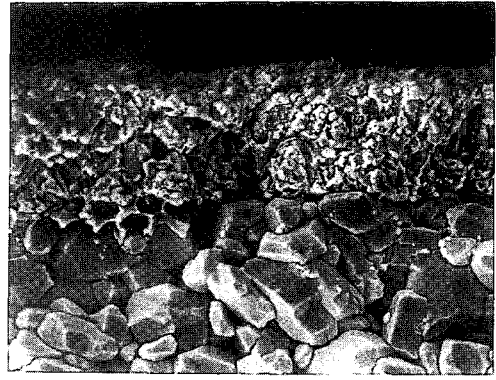
Thiourea의 첨가시 0.1mg/l에서는 anchoring 효과는 좋았으며 0.2mg/l에서는 anchoring 효과 식별이 불가능하였다. 그러나 도금층의 기공은 거의 보여지지 않았다. NaCN의 경우는 1.0mg/l에서 anchoring이 가장 불량한 것을 관찰할 수 있다. 그러나 도금층내의 조밀도는 아주 우수하였고 이는 NaCN이 도금반응에서 생성된 H₂ 가스 탈착을 용이하게 하여¹¹⁾ 초기 핵성장과 성장이 쉽게 되었기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

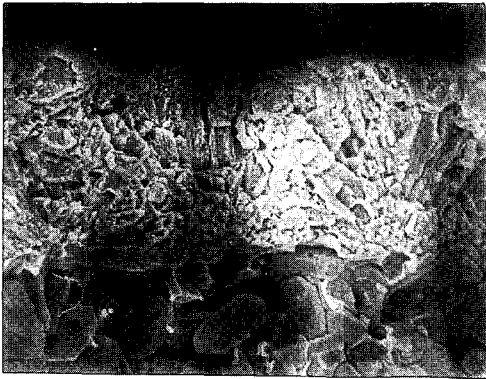
2-MBT, thiourea, NaCN 등의 안정제를 첨가한 도금액으로부터 alumina 상에 무전해 동도금을 실시하여 도금층의 밀착력을 측정된 결과, 다음의 결론을 얻었다.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 10 Cross-sectional morphologies of electroless copper deposits obtained from the baths containing; 2-MBT and thiourea.

2-MBT (a) 0.2 mg/l (b) 0.3 mg/l (c) 1.0 mg/l thiourea(d) 0.1 mg/l (e) 0.2 mg/l

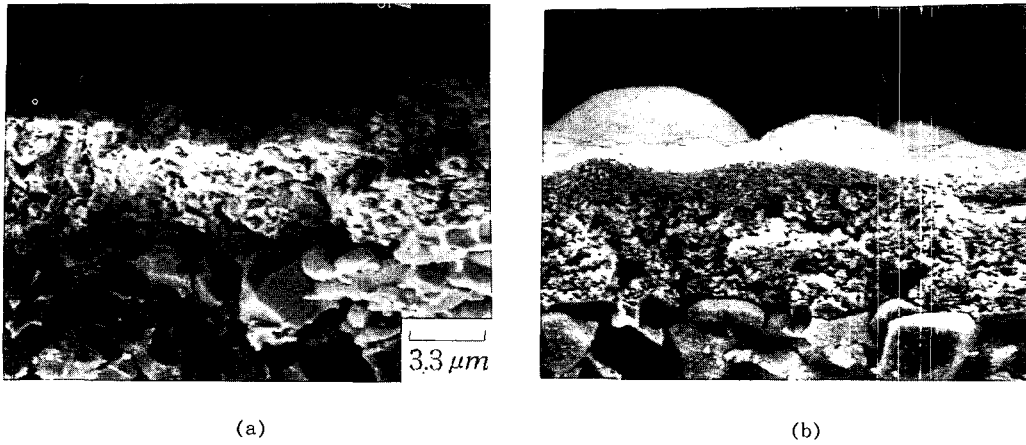


Fig. 11 Cross-sectional morphologies of electroless copper deposits obtained from the NaCN stabilized bath.

(a) 0.2 mg/l

(b) 1.0 mg/l

1) 도금속도와 밀착력과는 직접적인 관계가 없었다.

2) 안정제의 함량이 소량일 때 2-MBT처럼 분자크기가 큰 안정제의 첨가로 밀착력이 감소하였으며 thiourea, NaCN과 같이 흡착력은 크지만 분자크기가 작은 안정제의 경우는 밀착력이 증가하였다.

3) 안정제의 함량이 어느 한계를 넘으면 모든 경우 밀착력이 감소하고 이는 소지의 상당한 부분에 안정제의 흡착이 일어나 수소 탈착 등에 영향을 미치기 때문으로 여겨진다.

4) 표면조직에 있어 2-MBT는 넓은 범위 소지 흡착효과로 미세 조직과 columnar structure를 보이고 다른 두 안정제의 경우는 상당히 조밀하고 응집된 표면조직을 보였으며 이 조직의 응집 및 결합이 적은 조직으로 인해 압축응력이 밀착력의 증가를 가져왔음을 간접적으로 알 수 있다.

5) 단면조직상으로 anchoring 효과가 큰 도금층은 밀착력이 증가하였지만 많은 경우 anchoring 효과의 식별이 용이하지 않았다.

후 기

본 연구는 1993년도 영남대학교 학술조성연구비 지원에 의해 이루어진 것입니다.

참 고 문 헌

1. A. Brenner and G. E. Riddell : U.S. Patent, 2,532,283 (1950)
2. J. F. D. Amico and M. A. Deangelo : J. Electrochem. Soc. (1971) 118
3. H. Honma and K. Kanemitsu : Plating and Surface Finishing, Sept. (1987) 62
4. H. Honma and Y. Kouchi : Plating and Surface Finishing, June (1990) 54
5. L. G. Bhatgadde and S. Mahapatra : Electronics (1987) 55
6. 조용균, 안균영, 박용수 : 한국표면공학회지, 24 (4) (1991) 187
7. T. L. Aycock, N. C. Huie and G. Krauss : Metall. Trans., 5 (1974) 1215
8. J. Wynschenk : Plating and Surface Finish-

- ing, Jan. (1983) 28
9. L. N. Schenberg : J. Electrochem. Soc.;
Electrochem. Sci. and Tech., 119(11) (1979)
1491
10. A. Hung : J. Electrochem. Soc.; Electrochem.
Sci. and Tech., 132(5) (1985) 1947
11. S. Nakahara and Y. Okinaka : Acta.
Metall., 31(5) (1983) 713
12. C. E. Baumgatner : Plating and Surface
Finishing, Dec. (1989) 53
13. J. Kivel and J. S. Sallo : J. Electrochem.
Soc., Dec. (1965) 1201
14. H. Hirohata, M. Oita and K. Honjo : U.S.
Patent 4,002,789 (1977)
15. R. M. Lukes : Plating, Nov. (1964) 1066