



구리 전기 도금에 Thiourea가 미치는 효과

이주열*, 임성봉, 황양진, 이규환

한국기계연구원 부설 재료연구소 융합공정연구본부

Effect of Thiourea on the Copper Electrodeposition

Joo-Yul Lee*, Seong-Bong Yim, Yang Jin Hwang, Kyu Hwan Lee

Materials Processing Division, Korea Institute of Materials Science, Changwon 641-831, Korea

(Received October 20, 2010 ; revised December 29, 2010 ; accepted December 30, 2010)

Abstract

The effect of organic additives, thiourea (TU), on the copper electroplated layer of large rectangular size was investigated through physical and various electrochemical techniques. It was found that TU had strong adsorption characteristics on the Ni substrate and affected the initial electroplating process by inducing surface reaction instead of mass transfer in the bulk solution. TU additives had its critical micelle concentration at 200 ppm in copper sulphate solution and showed abrupt change in morphological and electrochemical impedance spectroscopic results around this concentration, which could be related with the destruction of adsorption structure of TU-Cu(I) complex formed at the Ni substrate surface. By conducting a commercial electroplating simulation, when TU additives was included at cmc in the plating solution, it acted as a depolarizer for copper electrodeposition and was effective to reduce the unevenness of copper deposits between centre and edge region at high current densities of 10 ASD.

Keywords: Cu electroplating, Thiourea, Pulsation, Micro-pattern

1. 서 론

가정용 및 산업용 디스플레이 제품의 대형화·고품질화로 인해 해상도가 높은 패널에 대한 산업적 수요가 증대됨에 따라, 제품의 우수한 광학적 특성과 전기적 특성을 확보하기 위해서는 전자파 차폐 필터로 삽입되는 금속 메쉬의 정밀화와 함께 대면적 균일 도금층 형성이 매우 중요한 이슈가 되고 있다¹⁾.

전기 도금 공정에서는 대면적 균일 도금층 제조를 위해 유/무기 첨가제의 혼입, 펄스 전류 인가 혹은 정펄스-역펄스의 조합, 보조 양극 및 차폐재 설계, 용액 교반을 통한 물질 전달 용이성 확보 등 다양한 방법을 조업에 적용하고 있다. 하지만, 상기 열거된 다양한 도금 인자들 가운데 유/무기 첨가제

는 도금액 조성 중 부차적인 요소이지만, 도금액 내에 소량 혼입되어 도금층의 균일도, 광택도, 조직 치밀도 등 표면 특성을 극대화시킬 수 있어 많은 연구자에 의해 오랫동안 이들 화합물에 대한 기술적 중요성이 강조되어 왔다.

현재 황산 구리 기반의 전기 도금액에는 *gelatin*, *benzotriazole*, *thiourea* 등 다양한 유기물 첨가제가 전기 도금층의 표면 특성을 향상시키기 위해 이용되고 있다²⁻⁵⁾. 특히, *thiourea*는 주로 Cu 도금층의 광택도와 평탄도를 제고시킬 목적으로 현장에서 광범위하게 적용되고 있는 유기 화합물로서, 도금 용액 중의 Cu(II) 및 Cu(I) 이온과 안정한 착화합물을 형성하여, 전극 표면에 흡착됨으로써 Cu adion의 표면 확산을 저해하는 것으로 알려져 있다⁶⁾.

본 연구에서는 전기 도금법에 의한 대면적 박막 도금 균일성 확보와 도금 형상의 고정밀화를 목적으로 도금액 내에서 Thiourea(TU) 유기물 첨가제의

*Corresponding author. E-mail : leeact@kims.re.kr

전기화학적 거동과 표면 특성에 미치는 효과를 다양한 전기화학적 기법으로써 관찰하였다.

2. 실험 방법

Cu 도금액의 제조는 일정량의 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Duksan Pure Chem., +99.0%), H_2SO_4 (Samchun Chemicals, +95%), HCl (Samchun Chemicals, 35 wt%), Thiourea (TU, Aldrich, +99.0%)을 증류수에 용해하여 이루어졌다. 본 연구에서 사용된 Cu 도금액의 농도는 0.26 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 2 M H_2SO_4 , 50 ppm HCl 및 0~300 ppm TU이며, Cu 도금은 용액의 교반 없이 실온 조건에서 진행되었다. 유기물 첨가제의 전기화학적 특성을 관찰하기 위해 potentiostat/galvanostat (Autolab)로써 전류 및 전위를 인가하였고, 작업 전극으로는 Ni rod (Aldrich, 99.99%+, 직경 6.35 mm) 혹은 Ni 미세 격자 평판 (선폭 20 μm , 피치 300 μm , 가로 1 cm \times 세로 2 cm)을, 상대 전극 및 기준 전극으로는 Pt 평판 (면적 5 cm^2)과 Ag/AgCl 전극을 각각 사용하였다. 한편, 유기물 첨가제 농도 변화에 따른 전위 구간별 Cu 도금 무게 변화는 Au-QCM 전극 (Au crystal, 8 MHz, ICM)을 작업 전극으로 하고 Electrochemical Quartz Crystal Microbalance (CH Instrument, CHI420)로 전위를 인가하여 주파수 함수로써 실시간 계측되었다. 미세 격자 전극 상의 Cu 메쉬 도금층 형성은 Ni 미세 격자 전극과 Pt 평판 전극으로 구성된 2전극 시스템에서 정펄스-역펄스 전류를 교번 적용하여 이루어졌으며, 이 때 전극에 인가된 전류 파형은 이전 연구 결과에서 최적화시킨 결과, 즉 정전류 -640 mA/cm^2 와 역전류 $+160 \text{ mA/cm}^2$ 를 각각 1.8 ms, 4 ms를 사용하였다¹⁾.

한편, Cu 도금층의 표면 및 단면 형상은 scanning electron microscopy (SEM, JSM-5800, Jeol)으로써 관찰하였다.

3. 결 과

유기물 첨가제 Thiourea (TU)가 혼입된 Cu 도금 용액에서 TU 첨가제 농도 변화에 따른 전위 영역별 Cu 도금 거동을 동전위 분극법으로써 관찰하였다. 그림 1에서 TU 첨가제가 혼입된 Cu 도금액 내에 Ni 전극을 침지한 후 전위 주사 속도를 20 mV/s로 하여 얻은 동전위 분극 곡선을 살펴보면, -0.04 V , -0.20 V 및 -0.35 V 근방에서 전류 봉우리가 관찰된다. 이들은 각각 Cu(I) 이온의 전기화학적 환원 반응, $[\text{TU-Cu(I)}]^+$ 착화합물의 흡착 및 이들 착화합

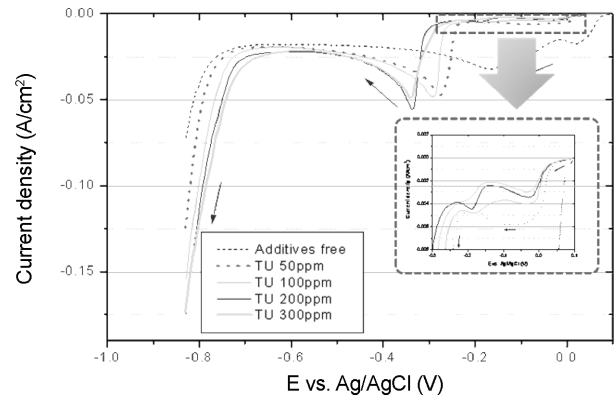


Fig. 1. Potentiodynamic polarization curves at Ni substrate at 20 mV/s in solution containing 0.26 M CuSO_4 , 2.0 M H_2SO_4 , 50 ppm HCl and TU 0~300 ppm.

물의 전기화학적 환원 반응, 용액 중 혹은 전극 표면에 흡착된 TU 첨가제에 의해 매개되는 Cu(II) 이온의 전기화학적 환원 반응을 나타낸다⁷⁻⁹⁾. 전위 주사에 따른 전류 봉우리의 발현 상태를 살펴보면, 먼저 0 V 근방 영역에서는 TU 첨가제가 혼입됨으로써 환원 전류 크기가 현격하게 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이는 도금 용액 내에서 Cu(II) 이온과 TU 첨가제 간의 자발적인 화학 반응으로 인해 생성된 $[\text{TU-Cu(I)}]^+$ 착화합물이 전극 표면에 흡착됨으로써, 전극으로부터 Cu 이온으로 전자가 전달되는 과정을 한정시키기 때문이다. 즉, 순수 Cu 용액에서는 Ni 전극과 용액 중 Cu 이온 간의 일함수 차이로 인한 물리화학적인 특성으로 인해 underpotential deposition이 전극 전면에서 발생하여 높은 전류 봉우리를 나타내지만, TU 첨가제가 혼입된 구리 도금액에서는 $[\text{TU-Cu(I)}]^+$ 착화합물이 전극 표면에 흡착됨으로써 Cu(I) 이온의 환원 반응이 제한적으로 발생하므로 전류 봉우리 크기가 크게 감소한다. 한편, 0~-0.2 V 영역에서는 혼입된 TU 첨가제의 농도에 따라 $[\text{TU-Cu(I)}]^+$ 착화합물 흡착도와 이들 흡착종들에 의한 전기화학적 환원 반응이 저해되고 있음을 볼 수 있다.

그리고, -0.3 V 보다 낮은 음의 전위 영역에서는 용액 중의 Cu(II) 이온이 환원되는 반응이 발생하는데, 이 과정에는, 전극에 흡착된 TU 첨가제나 또는 용액 중에 분산되어 있는 TU 첨가제가 Cu(II) 이온과 상호작용하여 전극으로부터의 전자전달 반응을 저해함으로써 유리 상태의 Cu(II) 이온의 환원 반응에 대한 과전위를 발생시키는 것으로 보인다. 이 전위 영역에서 관찰되는 전류 봉우리는 부분적으로는 구리이온 착화합물, 즉 Cu(TU)_n 의 환원반응에 기인되나, 사실상 용액 내에 혼입된 TU

첨가제의 농도가 매우 낮으므로 모든 Cu(II) 이온을 TU 첨가제가 착화시킬 수 없음을 감안하면, 상기 전위 영역에서 발견되는 전류 봉우리는 TU 첨가제에 의해 영향을 받은 유리 상태의 Cu(II) 이온의 전기화학적 환원 반응의 결과로 보는 것이 타당하다.

-0.1~-0.4 V 전위 영역에서 순수 Cu 도금 용액과 TU 첨가제가 혼합된 Cu 도금 용액을 비교해 보면, 순수 Cu 도금 용액에서는 전류 봉우리(current peak)가 -0.20 V에서 넓게 발견되나, TU 첨가제가 첨가될 경우 -0.25~-0.35 V 영역에서 협소한 전류 봉우리로 천이되는 뚜렷한 변화를 가져온다. 특히, 200 ppm TU의 경우 가장 협소한 전류 봉우리가 형성되는데, 상기 첨가제의 농도에서 Cu 이온 환원 반응이 벌크 용액 중 Cu 이온의 물질 전달 과정보다는 전극 표면에서의 [TU-Cu(I)]⁺ 착화합물의 흡착에 의한 환원 반응이 지배적임을 뜻한다.

전체적으로, -0.3 V 보다 음의 전위 영역에서는 TU 첨가제 함량이 증가할수록 전류 봉우리의 크기가 작아지고 봉우리 전위(peak potential)는 음의 방향으로 이동하였으며, -0.3 V 보다 양의 전위 영역에서는 내삽된 확대 이미지에서 나타나는 바처럼 TU 첨가제의 농도 증가에 따라 전류 봉우리의 크기가 순차적으로 작아지는 것을 볼 수 있다.

순수 Cu 도금액에서는 0 V에서 underpotential deposition의 발생으로 높은 전류 봉우리가 관찰되는데, 이는 일함수가 큰 Ni 기질물질을 사용한 것에 기인하므로 다른 재질의 전극 물질을 사용할 경우 전류 봉우리가 나타나지 않는다. 하지만, Cu 도금액에 TU 첨가제를 혼합하면 전극 재질에 관계없이 작은 전류 봉우리가 발생하는데, 이는 [TU-Cu(I)]⁺ 착화합물이 전극에 흡착되어 이들 화합물의 환원반응에 의해 구리 전착이 국부적으로 유도되므로 낮은 과전위 영역에서는 저농도의 TU 첨가제가 depolarizer로써 작용하고 있다고 볼 수 있다. 하지만, TU 첨가제의 혼합농도가 증가하면 오히려 polarizer로 작용하여 전류 봉우리의 크기가 작아지는 현상을 나타내었다. 이에 반해, 높은 과전위 영역에서는 TU 혼합과 농도 증가에 따라 과전위가 음의 방향으로 이동하고, 전류 봉우리 크기도 작아지므로 농도에 무관하게 polarizer의 역할을 하였다¹⁰⁾.

이러한 현상은 상기 도금액 조성에서는 TU 첨가제가 polarizer로서 역할을 하지만 전위 영역에 따라 다른 방식으로 전자 전달 반응을 저해함을 암시한다. 즉, -0.3 V 보다 음의 전위 영역에서는 [TU-Cu(I)]⁺ 착화합물의 강한 전극 흡착에 따른 전자 전달 반응 저해로 인해 봉우리 전위 이동과 함께 환

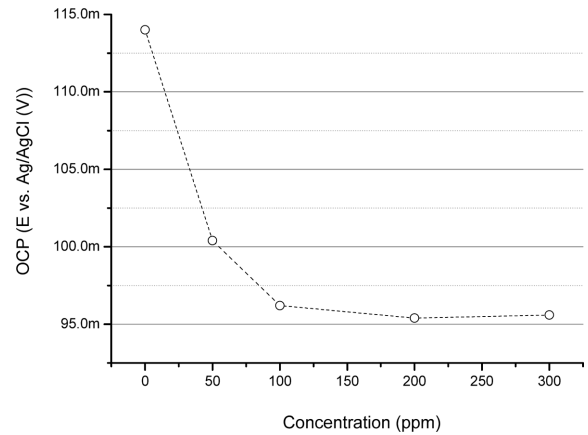


Fig. 2. Open circuit potential transition for different amount of TU additives in aqueous solution composed of 0.26 M CuSO₄, 2.0 M H₂SO₄ and 50 ppm HCl.

원 전류의 감소가 수반되었고, -0.3 V 보다 양의 전위 영역에서는 전극 표면에서의 핵 형성 과정이 저해되어 단순히 핵 형성 자리가 감소가 야기되어 환원 전류 봉우리의 크기가 줄어든 것으로 판단된다.

그림 2는 Cu 도금액 내 존재하는 TU 첨가제 농도에 따라 열린 전위(OCP, open circuit potential)의 변화 양상을 관찰한 결과인데, TU 첨가제의 농도가 증가함에 따라 열린 전위가 음의 방향으로 전이하고 있음을 보여준다. 그리고, Cu 도금액에 혼합된 TU 첨가제의 농도가 100 ppm 이하일 때는 열린 전위가 급격하게 감소하나, 200 ppm 이상일 경우에는 거의 일정한 수준을 유지하였다. 이와 같은 열린 전위 변화는 [TU-Cu(I)]⁺ 착화합물이 전극 표면에 흡착함으로써 전기화학적인 활성종인 Cu(I) 및 Cu(II) 이온의 흡착이 저해됨을 뜻한다. 즉, Ni 전극 표면에 흡착되는 TU 첨가제의 흡착이 100 ppm 수준에서 포화 상태에 이르게 되며, 100 ppm 이상의 TU 첨가제가 혼합되면 임계 농도(cmc, critical micelle concentration)에 도달하여 벌크 용액 중에서 TU 분자들간의 응집이 일어나는 것으로 추정된다. 그림 2의 TU 첨가제 혼합 농도에 따른 열린 전위 변화 양태는 Ni 전극 표면에 흡착되는 TU 첨가제의 흡착과 직접적으로 연관될 수 있는데, 전극 표면에서의 유기물 단분자층 형성을 시간 함수로 표시한 Langmuirian Adsorption isotherm과 흡사한 흡착 거동을 나타낸다¹¹⁾. 즉, TU 첨가제는 전극 표면에서 Cu 이온과 착화합물의 형태로 흡착되어 궁극적으로는 TU-Cu(I) 착화합물 단분자층을 형성할 것으로 생각된다. TU 첨가제의 경우, halide 이온과 유사하게 전극 표면 흡착 특성이 우수하며, 상당히 높은 과전위에서도 - 예를 들면, -400 mV(vs. NHE)

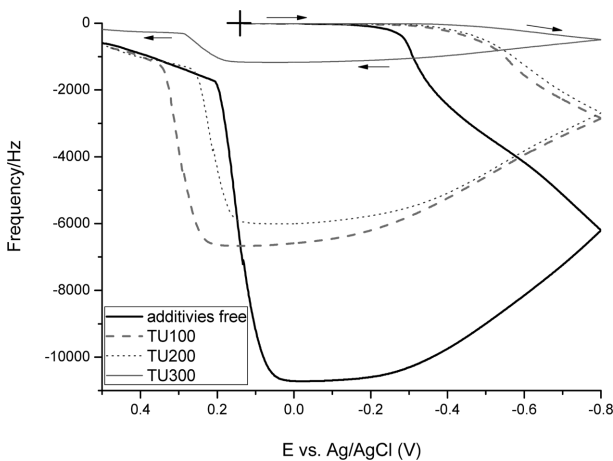


Fig. 3. Plot of frequency change vs. potential during cyclic voltammetry in aqueous solution containing 0.026 M CuSO_4 , 0.20 M H_2SO_4 , 5 ppm HCl and TU of (a) 0 ppm, (b) 10 ppm, (c) 20 ppm, (d) 30 ppm; Scan rate is 20 mV/s.

에서도- 전극 표면에 흡착되어 Cu 도금이 발생하는 전위 영역에서는 인가 전위 수준에 무관하게 흡착 상태를 유지하는 것으로 보고되고 있다^{12,13}.

그림 3은 Cu 도금 용액 내에 혼입된 TU 첨가제가 전위 구간별로 유효 Cu 도금량에 미치는 효과를 측정하기 위하여 Electrochemical Quartz Crystal Microbalance를 이용하여 실시간으로 측정한 결과이다. 본 실험에서는 전위 주사 방향에 따라 미세하게 변화하는 Cu 도금량 및 에칭량을 정밀하게 측정하기 위해 Cu 도금액의 농도를 정상 용액 대비 1/10 수준으로 희석하였고, 작업 전극은 Ni-QCM 전극 대신 용액 안정성이 우수한 Au-QCM 전극을 사용하였다. Cu 이온 환원 반응에서 Au-QCM 전극은 Ni-QCM 전극 대비 약 -100 mV의 전위차를 발생시키는 것으로 나타났다.

Au-QCM 전극에서 Cu 도금은 -0.2 V 근방에서 개시되었다. -0.2 V~ -0.3 V 전위 영역에서 발생하는 초기 도금 과정은 무첨가제 용액과 100 ppm TU 첨가제가 혼입된 용액에서 가장 빠르게 진행되었고, 200 ppm TU 및 300 ppm TU 첨가제가 혼입된 용액에서는 현저하게 느린 속도로 이루어졌다. 이는 초기 도금 과정이 전극 표면에 흡착된 TU-Cu(I) 착화합물의 표면 환원 반응을 통해 이루어짐을 의미한다. 즉, TU 첨가제의 농도가 100 ppm 이하인 경우에는 TU 첨가제가 낮은 밀도로 전극 표면에 흡착되어 있어서 용액 중의 Cu(II) 이온이 환원되는 반응을 효과적으로 저해하지 못하나, TU 첨가제의 농도가 200 ppm 이상이 되면 전극 표면에 흡착된 고밀도의 TU-Cu(I) 착화합물이 용액 중의 Cu(II) 이

온의 환원반응과 경쟁할 수 있게 된다. 이를 전극으로부터의 전자 전달 반응 측면에서 고찰해 보면, 전극에 흡착된 TU-Cu(I) 착화합물의 환원 반응이 완결된 후에야 용액 중의 Cu(II) 이온의 환원 반응이 비로소 진행되는 것으로 이해할 수 있다.

또한, 이 반응은 본격적인 Cu 도금 과정이 개시되는 -0.35 V~ -0.45 V 영역에서 관찰되는 주파수 기울기의 급격한 증가로써 재확인할 수 있다. 하지만, 300 ppm TU 첨가제가 혼입된 Cu 도금 용액에서는 주파수 기울기의 변화가 없어서 본 실험의 전위 영역 내에서는 흡착된 TU-Cu(I) 착화합물이 완전히 소진되지 않음을 볼 수 있다. 한편, TU 첨가제가 혼입된 Cu 도금액에서 -0.45 V~ -0.80 V 영역에서 주파수 기울기를 비교해 보면, TU 첨가제의 농도가 200 ppm 이하에서 거의 유사하여 TU 첨가제의 cmc(critical micelle concentration)이 약 200 ppm 인 것으로 판단된다.

그리고, 전위를 역전시켜 도금된 Cu 금속층을 에칭하는 반응이 진행되는 0 V~ $+0.5$ V 구간을 살펴 보면, 무첨가제 도금액에서 형성된 Cu 도금층의 용해 속도가 가장 빠른 반면, 300 ppm TU 첨가제가 혼입된 도금액으로부터 준비된 Cu 도금층에서 가장 느린 것을 알 수 있다. 이는 TU 첨가제의 농도가 cmc 이상 혼입될 경우, 전극 표면에서 TU-Cu(I) 착화합물의 흡착 구조가 파괴되어 도금층의 형성 조직이 다공성이 커지며, 그림 4의 임피던스 스펙트럼과 같이 열린 전위에서 용해되는 현상이 고주파수 영역대에서 반원으로 나타난다.

그림 4는 다양한 농도의 TU 첨가제가 혼입된 Cu 도금 용액 내에서 Ni 미세 격자 전극 상에 동일한 전하량의 펄스-리버스 펄스 전류를 인가하여 형성한 Cu 도금층 간의 표면 특성을 관찰하기 위해 전기화학적 임피던스(EIS)를 측정한 결과이다. 각 Cu 도금층 자체의 물리적, 전기적 특성을 관찰하기 위해 도금층에 대한 임피던스는 열린 전위에서 3% NaCl 용액 내에서 측정하였고(그림 4(a)), 각 도금층의 열린 전위는 3% NaCl 용액에 120초간 침윤시켜 전위 변동이 없이 안정한 상태에 도달하였을 때의 전위값으로 결정하였다(그림 4(c)). 열린 전위는 전기화학적으로 산화 전류와 환원 전류의 크기가 동일하여 동적으로 평형상태를 이루는 전위로서, Cu 도금층의 경우, 수소 이온 환원 반응과 Cu층의 산화 반응이 같은 크기로 발생한다고 볼 수 있다. 확대된 임피던스 스펙트럼을 살펴보면, 고주파수 영역에 매우 작은 반원과 중간 주파수와 저주파수 영역에 걸쳐 매우 큰 왜곡된 반원이 형성되어 있음을 볼 수 있는데, 이는 Cu 도금층의 산화 반응과 수소

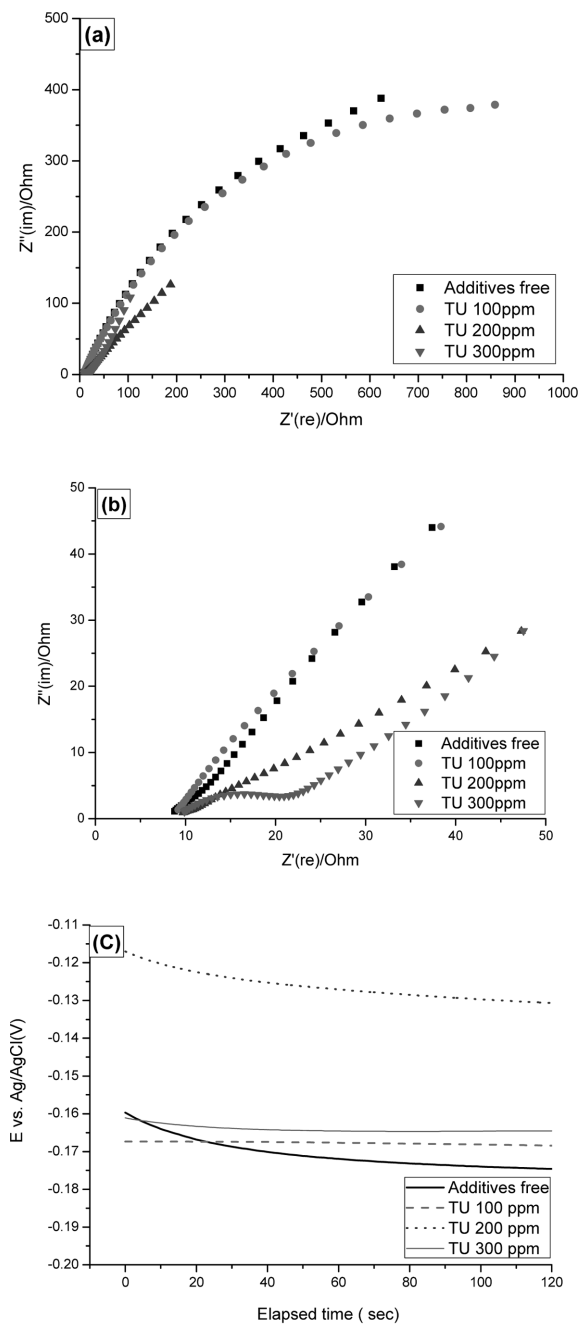


Fig. 4. (a) Electrochemical impedance spectra of Cu electrodeposited layers at open circuit potential and (b) enlarged view at high frequency region and (c) individual open circuit potential transition in 3% NaCl solution, Each Cu electrodeposited layers were obtained by pulsating -640 mA/cm^2 (1.8 ms) and $+160 \text{ mA/cm}^2$ (4 ms) for 10 minutes on Ni substrate by using 2 electrode system (Ni substrate Pt plate) in the Cu plating solution containing 0.26 M CuSO_4 , 2.0 M H_2SO_4 , 50 ppm HCl and TU 0~300 ppm.

이온 환원에 대한 확산 반응에 기인한다¹⁴⁾. 무첨가제 Cu 도금 용액과 100 ppm TU 첨가제가 혼합된 Cu 도금 용액에서 제조한 Cu 도금층의 경우, 고주

파수 영역에서 반원은 거의 관찰되지 않았고 전체적으로 하나의 큰 반원 형태로 나타났다. 상기 도금층의 경우, 전기화학적 산화 반응에 대한 저항이 매우 크고 수소 이온 확산에 관한 임피던스 거동이 지배적이며, 특히 중간 주파수와 저주파수 영역에서의 기울기가 45° 보다 크므로 도금층 계면이 유사 커패시터(pseudo capacitor)의 특성을 가졌다. 반면, 200 ppm TU를 첨가한 Cu 도금 용액에서 형성된 Cu 도금층은 무첨가제와 100 ppm TU 첨가제에서 얻은 임피던스 거동과 유사하나, 중간 주파수와 저주파수 영역에서의 기울기가 45° 에 근접하므로 도금층 계면에서의 확산 거동이 지배적인 것을 알 수 있다. 이는 200 ppm TU를 첨가한 Cu 도금층 계면이 무첨가제 Cu 도금층이나 100 ppm TU 첨가 Cu 도금층보다 다공성인 것을 의미하며 Cu 산화 반응이 미세하게 진행되고 있음을 뜻한다.

한편, Cu 도금액 내에 300 ppm TU을 혼입하여 제조한 Cu 도금층에서는 고주파수 영역에서 뚜렷한 반원이 형성되는 임피던스 스펙트럼을 보였다. 이를 통해, 300 ppm TU를 첨가한 Cu 도금층은 상대적으로 Cu 산화 반응이 용이하게 진행될 수 있는 표면 특성을 가지고 있음을 알 수 있는데, 이는 그림 4(c)의 개별 Cu 도금층에서 얻은 열린 전위 변화와도 일치한다.

그림 5는 Cu 도금액 내 혼입되는 TU 첨가제의 농도에 따른 Cu 도금층의 표면 형상과 패턴 도금층 단면 형상을 전자 주사 현미경으로 각각 관찰한 결과이다. 기존 연구 결과에 따르면, TU 첨가제가 혼입된 Cu 도금액 내에 직류 전류를 인가하여 Cu 도금층을 형성한 경우 도금층에서 CuS가 검출되며, CuS는 흡착된 Cu 이온의 확산을 방해함으로써 평탄하고 광택있는 도금층을 형성함을 보고하고 있다¹⁵⁾. 본 실험에서는 펄스-리버스 펄스 전류를 인가하여 Cu 도금층을 형성하였는데, 직류 전류를 인가하여 얻은 기존 보고와 유사한 경향을 나타내는 것으로 보아 Cu 도금층 내에 CuS의 흡착이 이루어진 것으로 사료된다. 미세한 Ni 메쉬 패턴 위에 Cu 도금을 실행하였을 때, 도금액 내의 TU첨가제 농도 300 ppm에서 도금층의 수평 방향 퍼짐 현상이 억제되어 높은 패턴 정밀도와 광 투과율을 얻을 수 있었다. 이는 그림 4에서 300 ppm TU 첨가제가 혼입되었을 때 산화반응에 대한 임피던스가 낮은 것과 연관시켜 보면, 리버스 펄스 전류 인가 시 산화 반응이 용이하게 진행됨으로써 수평 방향 퍼짐이 크게 저하된 것으로 해석할 수 있다. 한편, 도금층의 표면 조도 및 광택도는 200 ppm의 TU 첨가제가 혼입되었을 때 가장 양호했으며, 200 ppm 이상

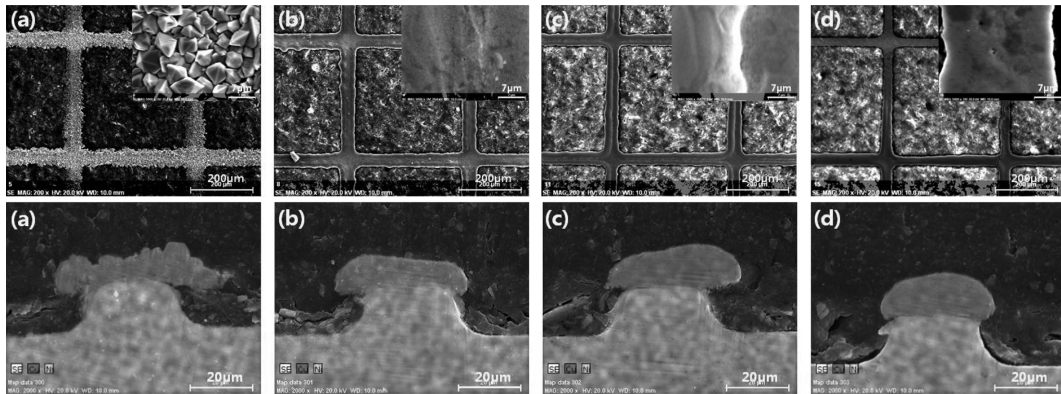


Fig. 5. SEM micrographs of (upper) surface morphology and (lower) cross sectional image of Cu deposits on Ni mesh patterned substrate by pulsating -640 mA/cm^2 (1.8 ms) and $+160 \text{ mA/cm}^2$ (4 ms) for 5 minutes in solution containing 0.26 M CuSO_4 , 2.0 M H_2SO_4 , 50 ppm HCl and (a) TU 0 ppm, (b) TU 100 ppm, (c) TU 200 ppm, (d) TU 300 ppm; Magnification: $\times 5,000$.

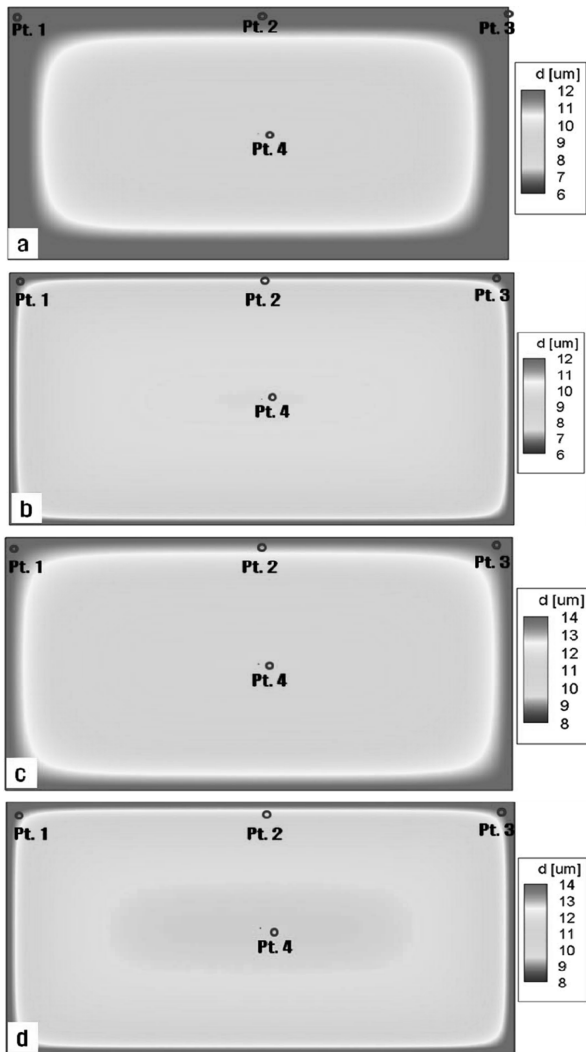


Fig. 6. Simulated Cu electrodeposited thickness distribution formed on the fine patterned Ni substrate (size: 50 inch in diagonal) (a, c) TU-added Cu solution and in (b, d) commercial Cu solution at low current density (3 ASD) and at high current density (10 ASD) respectively.

에서는 조도가 다소 증가하는 것으로 나타났다. 실제 전자파 차폐용 메쉬 필터 제조 공정에서는 금속 메쉬에 의한 반사도를 낮추기 위하여 Cu 도금 후 흑화 공정이 진행되는데, 후공정인 흑화 공정의 용이성 측면에서는 Cu 도금층의 조도가 필요하므로, 도금액 내 300 ppm TU 첨가제 혼입이 상기 부품 제조를 위해서는 유리한 조건으로 판단된다.

그림 6은 Cu 도금액 내에 300 ppm TU 첨가제를 혼입한 용액과 기존 상용 Cu 도금 용액을 사용하여 50인치급 PDP 필터에 장착되는 대면적 Cu 메쉬 제조를 할 경우, 제품 부위별 도금 두께 균일도를 전산 모사를 통해 예측·비교한 결과이다. 제품 중앙부의 도금 두께를 약 10 μm 로 하기 위해, 그림 6(a)에서는 50인치급 미세 격자 전극에 저전류 밀도(3 ASD)로 20분간 인가한 후 제품 부위별로 도금 두께를 측정된 결과를 도시하였고, 그림 6(b)는 고전류 밀도(10 ASD)로 7분간 인가한 후 도금 두께를 측정된 전산 모사 결과를 나타내었다(표 1). 은 전산 모사 프로그램 구동에 의해, 각각의 도금 용액에서 각기 다른 인가 전위 조건에 따라 계산된 부위별 도금 두께를 정리한 결과이다. Cu 도금액 내에 직류 전류 파형을 인가한 경우, 제품의 가장자리 부위의 도금층 두께는 두껍고 중앙부는 얇게 도금되는 현상은 TU 첨가제가 혼입된 용액과 상용 Cu 도금액에서 유사하게 발생하였다.

저전류 밀도로 동일한 전하량을 인가하였을 때, TU 첨가제가 혼입된 Cu 도금액에서의 도금 두께가 상용 도금액에서 얻은 Cu 도금 두께보다 전체적으로 1~2 μm 가량 높은 결과를 보이는데, 전술한 바와 같이 저전류 밀도에서는 TU 첨가제가 depolarizer 역할을 함을 확인할 수 있다.

고전류 밀도를 인가한 경우의 부위별 도금 두께

Table 1. Simulated Cu layer thickness electroplated on the fine patterned Ni substrate in TU-added Cu solution and commercially available Cu solution (Unit: μm)

Applied Current	Cu Solution	Pt. 1	Pt. 2	Pt. 3	Pt. 4	(Max.-Min.)
3 ASD for 20 min	(A) TU-added Cu solution	17.6	14.7	16.8	8.6	9.0
	(B) Commercial Cu solution	15.5	12.0	14.6	7.5	8.0
10 ASD for 7 min	(C) TU-added Cu solution	15.6	14.2	15.4	10.5	5.1
	(D) Commercial Cu solution	18.7	13.8	17.4	9.4	9.3

분포를 저전류 밀도가 인가된 경우와 비교해 보면, TU 첨가제가 혼입된 Cu 도금액에서는 제품 가장자리 부위의 도금 두께가 다소 감소한 반면 중앙부의 도금 두께는 상당히 증가하여 부위별 도금 두께 편차가 전반적으로 감소하는 결과가 나타났다. 이는 TU 첨가제가 polarizer 역할을 하고 있음을 밝혀준다. 반면, 상용 도금액의 경우, 고전류 밀도에서의(최대 도금 두께 - 최소 도금 두께) 편차가 저전류 밀도를 인가한 결과와 크게 다르지 않았다. 즉, TU 첨가제는 전류 밀도에 의존적인 도금 특성을 나타내며, 특히 고전류 밀도로 도금하는 현장 공정에 유효한 것으로 판단된다.

4. 결 론

대면적 마이크로 패턴을 갖는 Cu 도금 박막을 전기 도금법으로 제조하기 위해 Cu 도금액 내에 혼입되는 TU 첨가제의 전기화학적 거동과 표면 특성을 관찰하였다.

1. Cu 도금액 내에 혼입된 TU 첨가제의 농도에 따른 열린 전위(OCP, open circuit potential) 측정 결과로부터, TU 첨가제는 전극 표면에서 강한 흡착 특성을 나타내며, 임계 농도가 존재함을 보였다. TU 첨가제는 벌크 용액 중의 Cu(II) 이온의 물질 전달 과정보다는 전극 표면에서 Cu(I) 이온과 착화합물을 형성하여 흡착에 의한 초기 전자 전달 반응을 지배하였다.

2. TU 첨가제의 임계 농도는 약 200 ppm이며, 상기 농도를 전후하여 도금층의 물리적·전기화학적 특성의 변화가 현저하게 발생하였다. 즉, 임계 농도 이상의 TU 첨가제가 Cu 도금액 내에 첨가되면, 아마도 표면에 흡착된 TU 첨가제의 규칙적인 배열 상태가 파괴됨으로 인해 Cu 도금층의 표면 형상 불균일화와 다공화를 유발하여 도금 품질의 저하를 야기시키는 것으로 보인다. 그 결과, Cu 도금층의 표면 형상을 관찰한 결과 200 ppm의 TU 첨가제가

혼입되었을 때, 가장 광택도가 높은 도금층이 얻어졌다.

3. 이러한 현상은 TU 첨가제가 Cu 도금액에 저농도로 혼입될 때는 depolarizer로서, 그리고 고농도로 혼입될 때는 polarizer로 작용하는 것과 연관된 것으로 추정된다. 특히, TU 첨가제는 농도 뿐만 아니라 전류 밀도에도 의존적인 Cu 도금 특성을 나타내며, 50인치급 대면적 구리 메쉬 도금 적용 시, 저전류 밀도보다는 고전류 밀도 인가 시에 제품 부위별 도금 두께 편차를 감소시키는데 효과적이었다.

후 기

본 연구는 지식경제부의 21세기 프론티어기술개발사업의 일환인 차세대소재성형기술개발사업 및 국가 플랫폼 기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. J.-Y. Lee, M. Kim, K. H. Lee, S.-B. Yim, J. I. Lee, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 43 (2010) 1.
2. D. R. Turner, G. R. Johnson, *J. Electrochem. Soc.*, 109 (1962) 798.
3. T. Y. B. Leung, M. Kang, B. F. Corry, A. A. Gewirth, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 3326.
4. W. U. Schmidt, R. C. Alkire, A. A. Gewirth, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 3122.
5. A. Tarallo, L. Heerman, *J. Appl. Electrochem.*, 29 (1999) 585.
6. P. Cofre, A. Bustos, *J. Appl. Electrochem.*, 24 (1994) 564.
7. S. Varvara, L. Muresan, A. Nicoara, G. Maurin, I. C. Popescu, *Mater. Chem. Phys.*, 72 (2001) 332.
8. M. Quinet, F. Lallemand, L. Ricq, J.-Y. Hihn, P. Delobelle, C. Arnould, Z. Mekhalif, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 1529.

9. A. E. Bolzn, I. B. Wakenge, R. C. V. Piatti, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, *J. Electroanal. Chem.*, 501 (2001) 241.
10. G. Fabricius, G. Sundholm, *J. Appl. Electrochem.*, 15 (1985) 797.
11. W. Rudzinski, T. Panczyk, *Adsorption*, 8 (2002) 23.
12. G. Brown, G. Hope, D. Schweinsberg, P. Fredericks, *J. Electroanal. Chem.*, 380 (1995) 161.
13. M. Fleischmann, I. Hill, G. Sundhom, *J. Electroanal. Chem.*, 157 (1983) 359.
14. J.-Y. Lee, J.-W. Kim, B.-Y. Chang, H. T. Kim, S.-M. Park, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) C333.
15. M. S. Kang, S.-K. Kim, K. Kim, J. J. Kim, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 3716.