Journal of the Microelectronics & Packaging Society
Vol. 18, No. 1, p. 29-33. 2011

고전류밀도에서 첨가제에 따른 구리도금의 표면 특성 연구

심진용[1] · 문윤성[2] · 허기수[2] · 구연수[3] · 이재호[1, †]

[1]홍익대학교 신소재공학과, [2]LS-Nikko 동제련, [3]광양보건대학 제철금속과

The Effect of Additives on the High Current Density Copper Electroplating

Jin-Yong Shim[1], Yun-Sung Moon[2], Ki-Su Hur[2], Yeon-Soo Koo[3] and Jae-Ho Lee[1, †]

[1]Dept. of Materials Science and Engineering, Hongik University 72-1 Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-791, Korea
[2]Process Development Team, LS-Nikko Copper Inc 70 Daejung-ri, Onsan-eup, Ulju-gun, Ulsan 689-892, Korea
[3]Dept. of Manufacture and Metallurgical Engineering, Gwangyang Health College Gwangyang-eup, Gwangyang-si, Jeonnam 545-703, Korea

(2011년 3월 7일 접수: 2011년 3월 21일 게재확정)

초 록: 전류밀도는 전기도금법에서 생산성과 직접적인 연관이 있고, 생산성의 증가를 위해선 고전류밀도가 필요하다. 회전전극(RDE)의 회전 속도를 증가시키면 고유속을 얻을 수 있다. 유속 조절을 위해 회전전극과 원통형 회전 전극을 사용하였고, 전압과 전류의 관계를 알아보기 위해 정전류, 정전압 실험과 linear sweep voltammetry 실시하였다. 회전 전극의 회전 속도가 400 rpm이상 조건에서, 수소가 발생하지 않고 1000 A/m^{2}이상의 최대전류밀도가 가능하였다. 25°C 와 62°C 조건에서 구리의 확산계수는 각각 5.5×10^{-6} cm^2 s^{-1} 와 10.5×10^{-6} cm^2 s^{-1}로 계산되었다. 수소가 발생하지 않으면서 안정적으로 구리를 전착할 수 있는 조건은 -0.05 V (vs Ag/AgCl)이었다. 첨가제인 glue와 thiourea를 넣음으로써 구리의 침상성장을 막을 수 있었다. 표면 거칠기는 UV-Vis Spectrophotometer를 이용하여 분석되었다. 600 nm 영역에서 반사도는 측정 되었고 표면 거칠기가 개선될수록 표면 반사도가 증가하였다.

Abstract: The current density in copper electroplating is directly related with the productivity and then to increase the productivity, the increase in current density is required. To obtain the high mass flow rate, rotating disk electrode(RDE) was employed. High rotational speed in RDE can increase the mass flow rate and then high speed electroplating was possible using RDE to control mass flow. Two types of cathode were used. One is RDE and another is rotating cylindrical electrode(RCE). A constant-current, constant-voltage and linear sweep voltammetry were applied to investigate current and voltage relationship. The maximum current density without evolution of hydrogen gas was increased with rotational speed. Over 400 rpm, maximum current density was higher than 1000 A/m^2. The diffusion coefficients of copper calculated from the slope of the plots are 5.5×10^{-6} cm^2 s^{-1} at 25°C and 10.5×10^{-6} cm^2 s^{-1} at 62°C. The stable voltage without evolution of hydrogen gas was -0.05 V(vs Ag/AgCl). Additives were added to prevent dendritic growth on cathode deposits. The surface roughness was analyzed with UV-Vis Spectrophotometer. The reflectance of the copper surface over 600 nm was measured and was related with the surface roughness. As the surface roughness improved, the reflectance was also increased.

Keywords: RDE, Copper, Electroplating, Limiting current density, Additive

1. 서 론

전기 도금법에 의해 얻어진 구리는 우수한 열과 전기 전도성, 상대적으로 귀금속에 비해 낮은 가격, 연속적인 대량 생산이 가능하다는 장점으로 일상 생활을 비롯해 전반적인 산업 분야에 널리 이용되어 왔다.[1-3] 이러한 전기도금법을 새로운 공정에 적용하는 연구가 계속 진행 되고 있다.[4-5, 17-18] 일반적인 전기도금법에 있어서 전류밀도는 생산성과 밀접한 연관이 있다.[3] 전류밀도가 증가할수록 그에 따른 생산성은 증가 하지만 평판상 전해 구리판에 있어서 적용되는 전류밀도는 이미 최대치인 350 A/m^2 근접해 있다. 생산성 향상을 위한 일방적인 전류밀도의 증가는 구리상의 낮은 수소 과전압으로 인해 수소가스가 발생하고 전류효율을 낮아지게 할 수 있다. 안정적으로 전류밀도를 증가시키는 방법으로는 용액의 온도를 높여 확산계수를 증가시키는 방법, 도금욕의 농도를 증가시키는 방법 등이 있다. 하지만 앞서 나온 방법은 이미 구리 도금에 적용되는 한계지점까지 그 범위가 다다르고 있어 실제 구리 전기도금에 적용시키기 어렵다. 이 두 가지 방

†Corresponding author
E-mail: jhlee@hongik.ac.kr

법을 제외한 나머지 방법 중 구리도금표면의 확산층 두께를 줄여 한계 전류밀도를 증가시키는 방법이 있다. 한계 전류밀도는 도금 되는 구리 전극의 표면 구리이온의 농도와 연관이 있다. 전기도금시 음극 표면에선 반응 금속이온의 농도가 감소하고 bulk중의 반응 이온이 확산되어 오는 확산층이 생기게 된다. 이러한 음극의 확산층 두께가 감소되면 한계 전류밀도는 증가한다. 회전 전극을 이용하면 회전 속도에 따라 확산층의 두께를 조절할 수 있다. 이를 통해 1000 A/m^2 이상의 고전류밀도가 가능하게 된다.[6-7] 고전류밀도 구리 도금은 유속조절이 가능한 회전전극을 이용하여 가능하였고, 회전 전극을 이용하여 회전속도에 따른 구리의 형상 변화를 연구하였다. 형상 변화된 구리 표면을 UV-Vis Spectrophotometer 이용하여 반사도를 측정하였다.[12]

구리도금에서 도금 된 구리의 표면 형상은 도금의 중요한 판단 요소가 된다. 첨가제가 구리 표면에 미치는 영향을 알아보기 위해 정전압 실험을 사용하여, 레벨러(leveling agent)로 사용되는 glue와 결정립 미세화제(grain refining agent)로 사용되는 thiourea를 첨가하여 구리표면 성장 변화를 관찰하였다.[13] 유속 조절과 첨가제 조절을 통하여 고전류밀도상 조건에서 안정적인 구리 도금을 할 수 있었다.

2. 실험 방법

고전류밀도 구리도금을 위해 사용된 용액의 조성은 45 g/L Cu^{2+} 와 170 g/L H_2SO_4이며 250 ml 크기의 도금조에 넣어 사용하였다. 용액의 온도를 62°C로 유지하기 위해 water jacket을 이용하였고 온도에 따른 확산계수 변화를 비교하기 위하여 상온(25°C)의 용액도 사용하였다. 첨가제는 glue와 thiourea를 사용하였다. 실험에 사용된 전극으로 양극(anode)은 면적 4×8 cm, 순도 99.99%의 전기동을 사용하였고, 음극(cathode)으로는 회전전극과 원통형 회전전극을 이용하였다. 회전 전극은 수소발생이 없는 안정적인 전위를 찾기 위한 정전압 실험에 사용하였고, 원통형 회전 전극은 고전류밀도 적용을 위한 정전류 실험에 사용되었다. 회전 전극은 에폭시로 둘러쌓인 면적 0.1 cm^{2}의 구리로 제작되었고, 원통형 회전전극은 면적 5 cm^{2}으로 구리도금층의 분리가 쉬운 스테인레스 스틸로 제작되었다. 기준전극으로 3.5M Ag/AgCl 전극을 사용하였으며 이후 언급되는 전위는 모두 3.5M Ag/AgCl 기준 전극에 대한 값이다. 회전 전극은 스스로 회전하면서 용액의 유속을 조절 하기 때문에 추가적인 마그네틱 바를 이용한 교반은 하지 않았다. 구리 도금의 전원 공급은 Potentiostat/Galvanostat를 이용하였으며, 표면 반사도 측정을 위해 UV-Vis Spectrophotometer를 이용하였다. 실험 후 표면의 관찰은 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscopy)과 저배율의 광학 현미경을 이용하여 관찰하였다. 실험에 이용된 도금조의 모식도를 Fig. 1에 나타내었다.

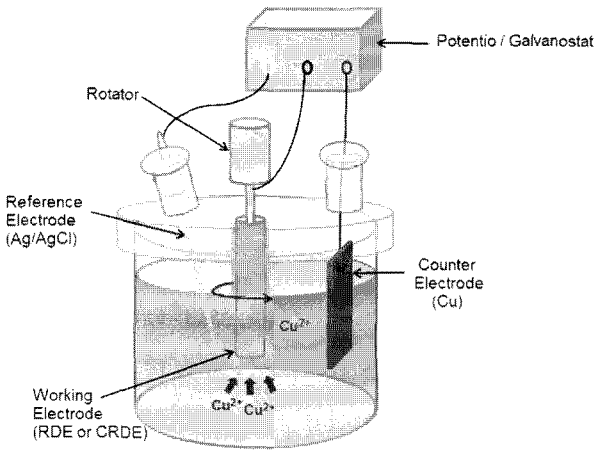

Fig. 1. Schematic of a plating system.

3. 결과 및 고찰

회전 전극의 회전속도에 따른 전압과 전류 변화를 보기 위해, 회전 전극의 회전속도를 100 rpm부터 1600 rpm까지 증가시키면서, 상온 조건과(25°C)과 62°C조건에서 linear sweep voltammetry 분석을 하였다. Linear sweep voltammetry 분석 시 스캔 속도는 10 mV/s로 설정하였고 스캔 구간은 0V~-0.6V구간까지 실험을 하였다. Fig. 2 결과에서 회전속도의 증가와 온도의 증가에 따라서 흐르는 전류의 양이 증가함을 볼 수 있다. 이는 Levich 식을 이용하여 설명할 수 있다.[8-9]

$$i_{lim} = 0.620nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C_0 \quad (1)$$

i_{lim} : The limiting cathodic current
n : number of electrons transferred during the reaction
F : Faraday's constant
A : surface area of the electrode
D : diffusion coefficient
ω : rotational frequency
ν : solution's kinematic viscosity
C_0 : bulk concentration of the metal ion

Levich 식은 회전 전극에서 한계 전류밀도를 나타내는 식으로, 한계 전류 밀도를 패러데이 상수, 전극의 면적, 확산계수, 회전속도, 동점도, 농도의 함수로 나타낸다. 앞에서 주어진 상수의 값을 알면 Levich 식을 이용하여 한계전류밀도를 예측할 수 있다. Fig. 2에서 두 온도를 비교한 결과 같은 전압에서 Fig. 2(b)가 더 많은 전류가 흐르는 것을 보여주는데, 이는 온도 증가에 의한 확산계수의 증가가 한계전류밀도를 증가 시켰기 때문이다. Fig. 2(b)의 -0.6 V 부근에서 그래프의 노이즈가 나타나는 것을 볼

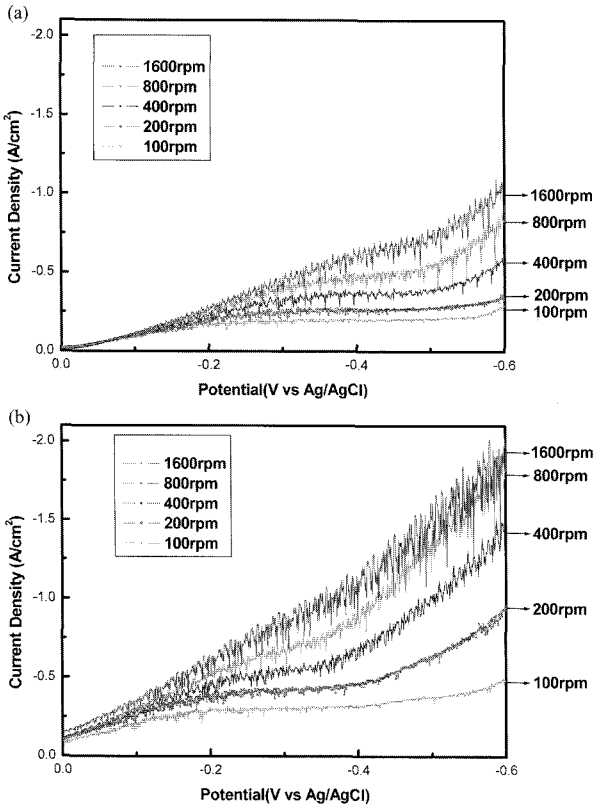

Fig. 2. Linear sweep voltammograms at different speed of copper RDE, Area : 0.1 cm^2, scan rate : 10 mV/s, Temp : (a)25°C , (b) 62°C.

수 있는데, 이는 충분히 낮은 과전위로 인해 발생한 수소 가스에 의한 노이즈이다. 과전압이 커질수록 발생하는 전류의 양은 증가하지만 수소 발생 전압에 다다르면 수소 발생으로 인해 효율은 감소하게 된다. Fig. 2의 linear sweep voltammetry 결과에서, -0.4 V를 기준으로, 회전속도에 따른 전류밀도 변화 그래프를 Fig. 3에 나타내었다. 두 가지 온도 조건 모두 회전속도에 따른 전류밀도가 선형적으로 증가 함을 보여준다. 위에 나온 Levich식을 이용하여 선형으로 증가하는 그래프의 기울기를 계산하면 온도 변화에 따른 확산계수를 계산할 수 있다. 계산된 확산계수를 Table 1에 나타내었다.

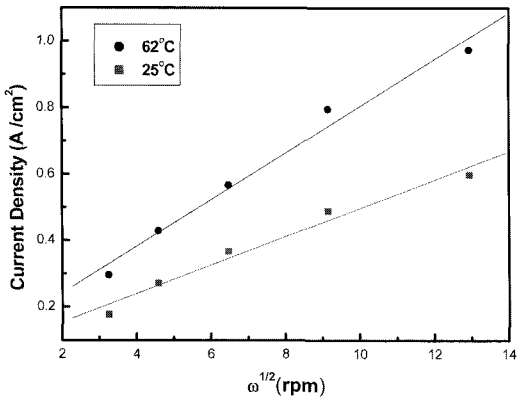

Fig. 3. The effects of rotating speed on the limiting current density.

Table 1. The calculated diffusion coefficient at different temperature.

Temperature (°C)	Diffusion coefficient (cm^2/s)
25	5.5×10^{-6}
62	10.5×10^{-6}

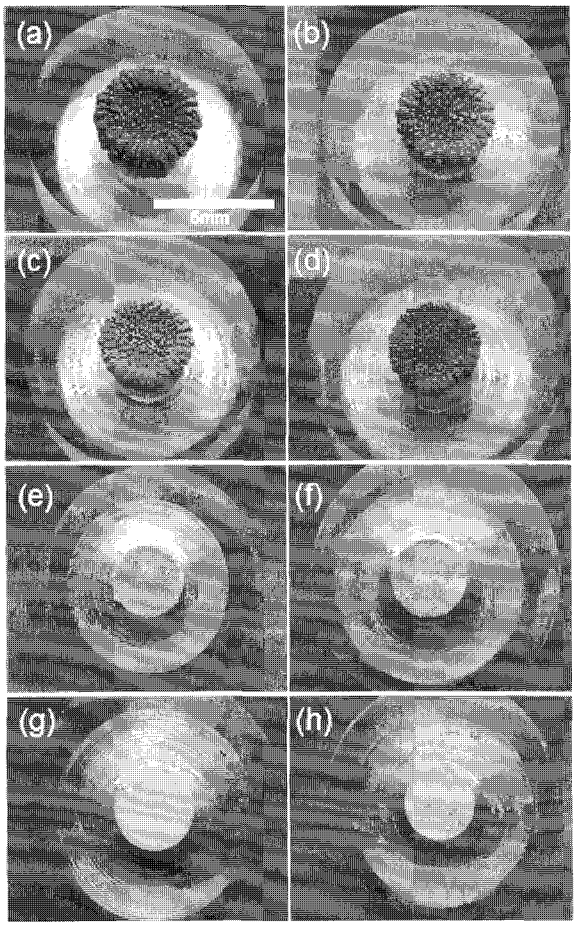

Fig. 4. Surface morphology of copper RDE after 1hr electroplating, Rotating speed : 400 rpm, Area : 0.1 cm^2. (a) -0.35 V, (b) -0.30 V, (c) -0.25 V, (d) -0.20 V, (e) -0.15 V, (f) -0.10 V, (g) -0.05 V, (h) 0 V.

첨가제의 전착 특성을 알아보기 위해, 수소가스가 발생하지 않는 안정적인 전위를 찾는 실험을 하였다. 0 V 부터 -0.35 V까지 전위를 변화시키면서 회전 전극 표면에서 전착되는 구리를 관찰하였다. Fig. 4의 결과에서 전위가 낮아질수록 전착 된 구리가 수소가스의 발생으로 인해 분말상으로 전착됨을 볼 수 있다. 안정적인 정전압 도금을 하기 위해서 충분히 안정적인 표면을 보이는 -0.05 V 조건을 선택하여, 첨가제 영향 실험을 하였다.

앞서 나온 안정적인 표면을 보이는 -0.05 V 기준으로, 첨가제인 thiourea와 glue를 각각 4 ppm, 1.5 ppm을 첨가하여 첨가하지 않은 조건과 비교 하였다. 첨가제에 따른 구리의 성장을 Fig. 5에서 볼 수 있다. 두 조건 모두 첨가제를 제외한 나머지 조건은 동일하게 주었다. Fig. 5(a)는 전형적인 구리의 침상 성장을 보여준다. 초기 구리가 회전 전극의 모서리 부분에 전착되면서, 전류밀도는 모서

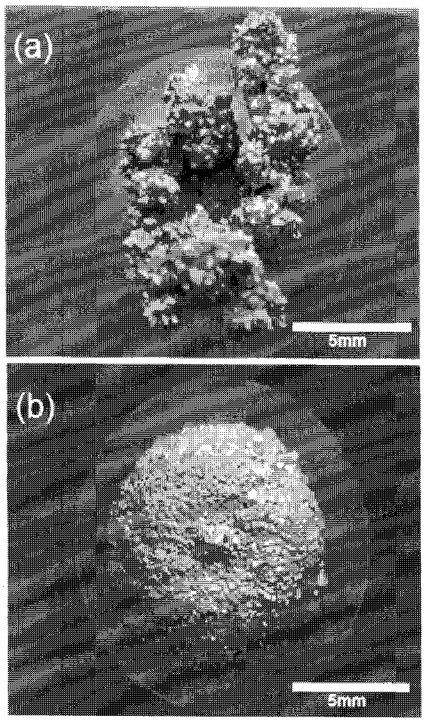

Fig. 5. Surface morphology of copper RDE after 8hrs electroplating, Rotating speed : 400 rpm, V_{cat} : -0.05 V, Area : 0.1 cm^2. (a) without additives (b) with additives glue (1.5 ppm) and thiourea (4 ppm).

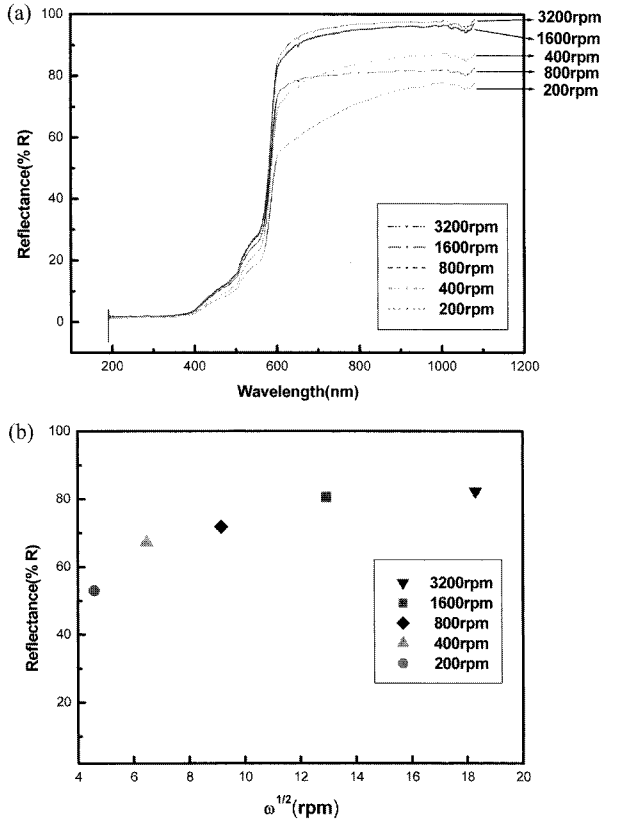

Fig. 6. Reflectance of the surface after 3hrs electroplating at 1000 A/m^2. (a) Reflectance with wavelength (b) reflectance at 600 nm.

리에 더욱 집중되게 된다. 침상 성장되는 부분에는 용액 내 첨가제가 존재하지 않으므로, 침상성장은 더욱 가속되어 최종적으로 회전 방향에 영향을 받은 침상성장 구리가 된다. 반면 Fig. 5(b)는 초기 전류 밀도가 집중 될 수 있는 침상 성장 부분에 첨가제가 달라붙으면서, 침상 성장을 억제하게 된다. 두 가지 첨가제 중 침상성장을 억제하는 첨가제는 레벨러 역할을 하는 glue로 예상되고, 표면 반사 특성 향상은 첨가제 중 thiourea가 하는 것으로 예상된다. 각각의 첨가제가 표면에 미치는 영향은 지금까지 비교적 상세히 연구되어 왔으나,[14-16] 두 가지의 첨가제가 같이 들어간 도금욕에선 어떤 메커니즘을 가지고 표면에 영향을 미치는가에 대해선 아직 명확하게 연구 되지 않았다.

금속의 표면 관찰은 대부분 전자 주사 현미경(SEM)을 이용해 관찰되어왔다. 전자 주사현미경은 표면 형상을 직접적으로 볼 수 있는 장점이 있으나 표면 형상을 정량화 할 수 없다는 단점이 있다. 표면 형상의 정량적 측정을 위해, 금속의 반사도를 측정하였다. 금속은 표면의 거칠기에 따라 조사된 빛의 반사도가 달라지게 된다. 금속 표면이 평탄하다는 것은 금속표면에서 정반사가 일어나 반사되는 빛의 양이 많아짐을 의미하고, 반대로 표면이 거칠수록 난반사가 일어나 반사되는 빛의 양이 감소됨을 의미한다. 반사되는 빛의 양이 많을 수록 시각적으로 표면은 반짝이는 특성을 가지게 된다. 이러한 성질을 이용하여 원통형 회전 전극에 1000 A/m^2 의 고전류밀도를 정전류 방법으로 회전속도 200 rpm부터 3200 rpm까지 인가한 시편의 반사도를 분석하였다. 고전류밀도 조건에서 회전속도에 따른 표면 반사도를 Fig. 6(a)에 나타내었다. 자외선 영역에선 반사된 빛이 거의 존재하지 않고, 구리의 표면 색 특성이 나타나는 550 nm 영역에서부터 회전속도에 따라 표면 반사도의 차이가 발생하기 시작했다. 회전속도가 증가함에 따라서 반사도도 증가하는 경향을 보였다. 600 nm를 기준으로 회전속도에 따른 반사도를 Fig. 6(b)에 나타내었다. 회전 속도가 증가할수록 반사되는 빛의 양이 증가하는 모습을 보였다. 이 결과는 회전속도가 증가 할수록 표면의 난반사가 줄어든다는 것을 의미하며, 회전속도가 증가할수록 매끄러운 표면을 가짐을 의미한다. 회전 속도가 1600 rpm 이후에는 반사도의 큰 차이가 발생하지 않았다. Fig. 6(b)에서 측정된 반사도와 실제 표면과의 관계를 확인하기 위해 전자 주사 현미경(SEM)을 이용하여 관찰 하였다. 회전속도에 따른 표면 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 회전 속도가 증가함에 따라서 표면 거칠기가 감소 하는 것을 보이는데, 이는 앞서 나온 Fig. 6(b)와 일치하는 결과를 보인다. 이러한 결과를 봤을 때 금속의 표면 반사도를 측정함으로써 표면 특성을 정량화 시킬 수 있고 표면 형상과 반사도는 서로 직접적인 관계를 가진

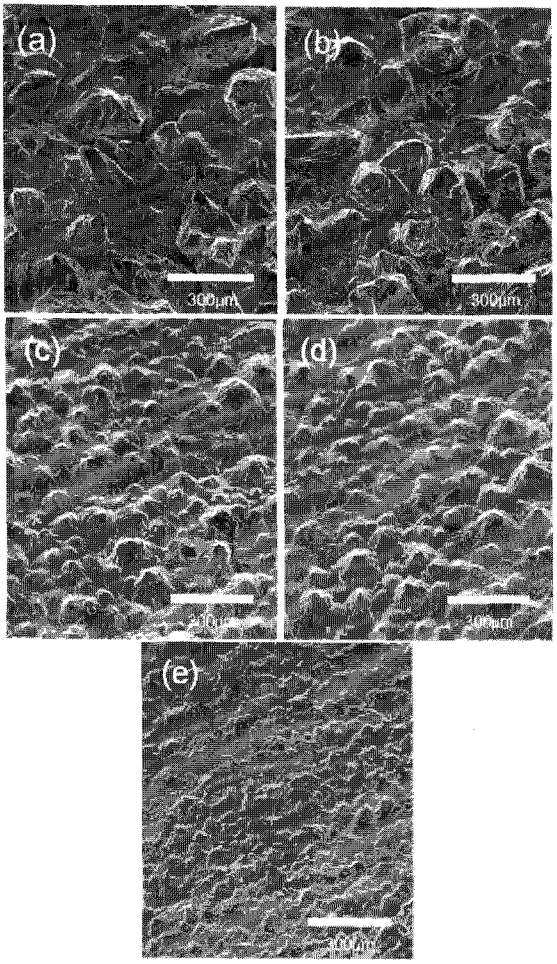

Fig. 7. SEM images of surface morphology after 3hrs electroplating at 1000 A/m^2. (a) 200 rpm (b) 400 rpm (c) 800 rpm (d) 1600 rpm (e) 3200 rpm.

다고 볼 수 있다.

4. 결 론

회전 전극의 특성을 이용하여 고전류밀도 조건에서 온도, 첨가제의 유무, 회전속도를 변수로 실험을 진행하였다. Levich 식에 따라서 한계전류는 회전 속도에 제곱근에 비례 하여 증가함을 확인 할 수 있었고, 온도에 따른 확산계수를 계산할 수 있었다. 수소가 발생하지 않으면서 안정적으로 구리를 전착할 수 있는 조건은 -0.05 V (vs Ag/AgCl)이다. 첨가제인 glue와 thiourea를 넣음으로써 구리의 침상성장을 막을 수 있었다. 도금층의 표면을 UV-Vis Spectrophotometer를 이용하여 반사도를 측정할 수 있었고, 전자 주사 현미경과 표면을 비교한 결과 서로 직접적인 연관이 있음을 확인 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 LS-Nikko 동제련의 지원을 받아 수행하였으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. N. Imaz, E. Garcia-Lecina, C. Suarez, J. A. Diez, J. Rodriguez, J. Molina and V. Garcia-Navas, "Influence of Additives and Plating Parameters on Morphology and Mechanical Properties of Copper Coatings obtained by Pulse Electrodeposition", Trans. Inst. Metal Finish, 87(2), 64 (2009).
2. Y. L. Kao, G. C. Tu, C. A. Huang and J. H. Chang, "The Annealing Behavior of Copper Deposit Electroplated in Sulfuric Acid Bath with Various Concentrations of Thiourea", Mater. Sci. Eng. A. 382, 104 (2004).
3. M. Schlesinger, M. Paunovic, Modern Electroplating, pp.61-62, Wiley inter science (2000).
4. B. Panda, S.C. Das, "Electrowinning of Copper from Sulfate Electrolyte in Presence of Sulfurous Acid", Hydrometallurgy, 59, 55 (2001).
5. M. Moats, J. Hiskey, D. Collins, "The Effect of Copper, Acid, and Temperature on the Diffusion Coefficient of Cupric Ions in Simulated Electrorefining Electrolytes", Hydrometallurgy, 56, 255 (2000).
6. A. Rec´endiz, I. Gonz´alez, J. Nava, "Current Efficiency Studies of the Zinc Electrowinning Process on Aluminum Rotating Cylinder Electrode (RCE) in Sulfuric Acid Medium: Influence of Different Additives", Electrochimica Acta, 52, 6880 (2007).
7. J. P. Lorimer, B. Pollet, S. S. Phull, T. J. Mason, D. J. Walton, "The Effect upon Limiting Currents and Potentials of Coupling a Rotating Disc and Cylindrical Electrode with Ultrasound", Electrochimica Acta, 43(5), 449 (1998).
8. L. Muresan, S. Varvara, G. Maurin, S. Dorneanu, "The Effect of Some Organic Additives upon Copper Electrowinning from Sulphate Electrolytes", Hydrometallurgy, 54, 161 (2000).
9. D. R. Gabe, G. D. Wilcox, J. Appl, "The Rotating Cylinder Electrode: Its continued Development and Application", Electrochem, 28, 759 (1998).
10. I. Popov, Fundamental Aspects of Electrometallurgy, pp.181-189, Kluwer Academic (2002).
11. W. Plieth, Electrochemistry for Materials Science, pp.162-166, Elsevier (2008).
12. N. Kanani, Electroplating and Electroless Plating of Copper & its Alloys, pp.201-202, ASM international (2003).
13. M. Sun, T.J. O'Keefe, "The Effect of Additives on the Nucleation and Growth of Copper onto Stainless Steel Cathode", Metallurgical Trans. B 23, 591 (1992).
14. A. Tarallo, L. Heerman, "Influence of Thiourea on the Nucleation of Copper on Polycrystalline Platinum", J. Applied Electrochemistry, 29, 585 (1999).
15. G. Fabricius, K. Kontturi, G. Sundholm, "Influence of Thiourea on the Nucleation of Copper from Acid Sulphate Solutions", Electrochimica Acta, 39(16), 2353 (1994).
16. L. Oniciu, L. Muresan, "Some Fundamental Aspects of Levelling and Brightening in Metal Electrodeposition", J. Applied Electrochemistry, 21, 565 (1991).
17. S. E. Lee and J. H. Lee, "Copper Via Filling Using Organic Additives and Wave Current Electroplating", J. Microelectron. Packag. Soc., 14(3), 37 (2007).
18. K. Y. Lee, T. S. Oh, "Cu Via-Filling Characteristics with Rotating-Speed Variation of the Rotating Disc Electrode for Chip-stack-package Applications", J. Microelectron. Packag. Soc., 14(3), 65 (2007).