



<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 46, No. 4, 2013.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2013.46.4.158>

전해 Cu Via-Filling 도금에서 염소이온이 가속제와 억제제에 미치는 영향

유현철, 조진기*

한국산업기술대학교 신소재공학과

Effects of Chloride Ion on Accelerator and Inhibitor during the Electrolytic Cu Via-Filling Plating

Hyun-Chul Yu, Jin-Ki Cho*

Department of Advanced Materials Engineering, Korea Polytechnic University,
Siheung 429-793, Korea

(Received August 19, 2013 ; revised August 25, 2013 ; accepted August 28, 2013)

Abstract

Recently, the weight reduction and miniaturization of the electronics have placed great emphasis. The miniaturization of PCB (Printed Circuit Board) as main component among the electronic components has also become progressed. The use of acid copper plating process for Via-Filling effectively forms interlayer connection in build-up PCBs with high-density interconnections. However, in the case of copper-via filled in a bath, which is greatly dependent on the effects of additives. This paper discusses effects of Cl⁻ ion on the filling of PCB vias with electrodeposited copper based on both electrochemical experiment and practical observation of cross sections of vias.

Keywords : Via-Filling, Cl⁻, SPS, PEG, Copper electroplating

1. 서 론

최근에 전자기기의 경량화, 소형화 등이 이루어지고 있으며, 이러한 경량화, 소형화뿐만 아니라 고기능성을 만족시키기 위해서는 한정된 면적에 집적도를 크게 증가시켜야 한다¹⁾.

전자기기 부품중에서 핵심적인 부품인 PCB (Printed Circuit Board) 또한 소형화가 진행되고 있다. 소형화를 위해서는 다층 구조로 이루어진 PCB의 회로간 연결 및 부품탑재를 위한 비아(Via) 홀이 필요하다. 비아 홀을 충전하는 방법중 전해 Cu 도금 방법이 다른 충전 방법에 비해 저렴하고 양산이 용이하여, 비아 홀 충전에 가장 널리 사용되고 있다²⁾. 그러나 전해 Cu 비아충진 도금방법은 도금중 비아 홀 입구 막힘 현상으로 인하여 비아 내부

에 void나 seam 등과 같은 결함이 생성된다^{3,4)}. 이러한 결함들이 발생하지 않게 하기 위한 Bottom-up Via-Filling에 대한 연구가 많이 진행되고 있다^{4,5)}.

Bottom-up Via-Filling을 위해서 염소이온(Cl⁻), 억제제(inhibitor), 가속제(suppressor), 레벨러 등 여러 첨가제들을 이용하고 있다⁶⁾. 그러나 첨가제의 종류나 첨가제들 간의 조합 및 비율에 따라 도금 특성이 달라진다. 억제제는 Cu 이온이 입구에서 석출되는 것을 억제하고, 가속제는 Cu 이온이 비아 홀에서 bottom에서 부터 석출이 이루어질 수 있도록 도와준다. 그리고 염소이온은 가속제와 억제제의 가속 및 억제효과에 영향을 미친다^{7,8)}. 첨가제들에 대한 선행 연구들은 가속제나 억제제의 첨가량 변화를 통해 가속제나 억제제 효과와 염소이온 농도에 따른 억제제 및 가속제의 효과에 대한 연구가 진행되었으나⁷⁾, 염소이온, 억제제 및 가속제 사이에 첨가 비율에 따른 충전효과는 현재 연구가 부족한 상태이다.

*Corresponding author. E-mail : chojk@kpu.ac.kr

본 논문에서 억제제는 PEG(polyethylene glycol), 가속제는 SPS(bis(3-sulfopropyl) disulfide)를 사용하였다. 염소이온, 억제제 및 가속제의 첨가량 비율에 따른 도금액을 galvanostat를 통해 정전류를 가하여 전압변화를 관찰하였으며, 또한 전해 Cu Via-Filling을 하여 비아 홀 단면관찰을 통해 염소이온과 각 첨가제들간의 첨가비율에 따라 염소이온이 억제제와 가속제에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 실험 방법

2.1 Galvanostat 측정

Galvanostat 측정에서 작업전극은 구리(1 × 1 cm²)를 사용하였고, 상대전극은 백금을, 기준전극으로 calomel 전극을 사용하였다. 전류는 -100 mA를 흘려주었다.

본 실험에서 CuSO₄·5H₂O는 140~220 g/l, H₂SO₄는 20~80 g/l 범위에서 galvanostat를 이용하여 정전류를 가하면서 전압변화를 관찰하였다. 그리고 CuSO₄·5H₂O 220 g/l, H₂SO₄ 50 g/l에서 염소이온, PEG, SPS의 각각 첨가량에 따른 potential 변화를 관찰하였다.

2.2 전해 Cu Via-Filling

전해 Via-Filling 실험시편으로 PCB에 메카니컬 CNC드릴로 비아 홀을 제작하였으며, 비아 홀에 무전해 동도금 후 전해도금으로 구리를 약 20 μm 정도 전체적으로 도금하였다. 도금 후 비아 홀의 크기는 직경 105 μm, 깊이 115 μm으로 일정하게 하였다. 비아 홀이 있는 PCB(3 × 3 cm²)를 음극으로, 백금을 양극으로 사용하여 전해 Cu Via-Filling을 하였다. 도금 전류밀도는 2.22 A/dm², 시간은 90 min, 온도는 상온, 교반은 자석식 교반을 사용하였다.

기준 도금액은 CuSO₄·5H₂O 220 g/l, H₂SO₄ 50 g/l을 첨가하였다. 그리고 염소이온, PEG, SPS를 각각 첨가하여 도금하였고, 첨가량 변화에 따른 Cu Via-Filling 현상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 CuSO₄·5H₂O와 H₂SO₄의 농도에 따른 potential 변화

Galvanostat을 통해 CuSO₄·5H₂O와 H₂SO₄의 농도 변화에 따른 potential 변화를 그림 1에 나타내었다. CuSO₄·5H₂O 140~220 g/l 범위에서 potential 값을 측정한 결과 (그림 1(a)) CuSO₄·5H₂O의 첨가량이 증가할수록 potential 값이 상승하다가 CuSO₄·5H₂O

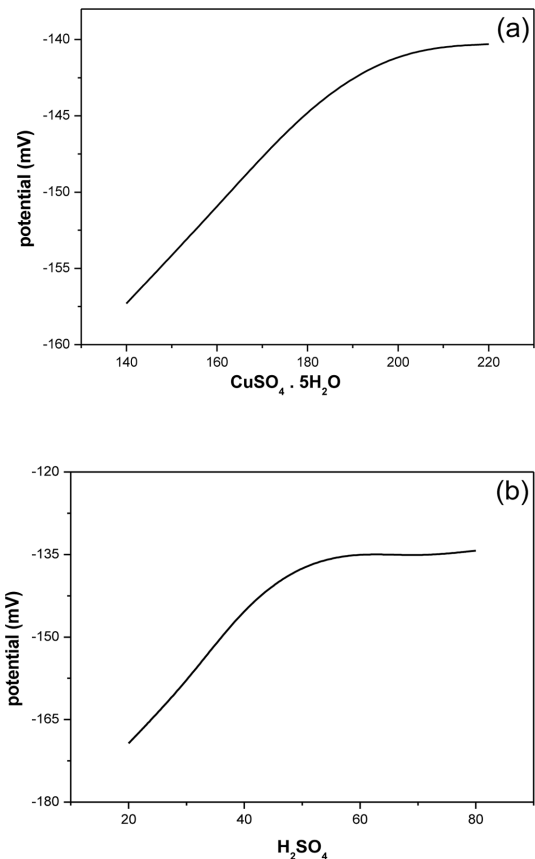


Fig. 1. Potential performance of the electrolyte with different CuSO₄·5H₂O and H₂SO₄ concentrations : (a) CuSO₄·5H₂O 140~220 g/l, H₂SO₄ 0 g/l, (b) CuSO₄·5H₂O 200 g/l, H₂SO₄ 20~80 g/l.

200 g/l 이상에서부터 potential 값이 일정하였다. 그리고 H₂SO₄ 20~80 g/l 범위에서 potential 값을 측정한 결과(그림 1(b)) H₂SO₄의 첨가량이 증가할수록 potential 값이 상승하였다. 그리고 H₂SO₄ 50 g/l 이상에서는 potential 값이 일정하였다.

CuSO₄·5H₂O와 H₂SO₄는 농도가 증가할수록 potential 값이 증가하다 일정한 농도 이상에서 포화상태가 되는 것이 확인되었다.

동일한 전류 인가시 Potential 값이 커지는 것은 Cu석출 가속효과를 가짐을 의미한다. 따라서 Cu의 석출 가속효과가 우수한 potential 값인 CuSO₄·5H₂O 200 g/l와 H₂SO₄ 50 g/l을 본 논문 실험의 기본 도금액 조성으로 설정하였다.

3.2 Cl과 PEG, Cl과 SPS 첨가량에 따른 potential 변화

PEG와 SPS의 첨가에 따른 potential 변화와 Via-Filling 효과에 관한 선행 연구를⁶⁾ 통해 PEG와 SPS는 가속 및 억제 효과를 나타내지만 두 첨가제만으로는 bottom-up 층진이 어렵다고 알려져 있다. 따

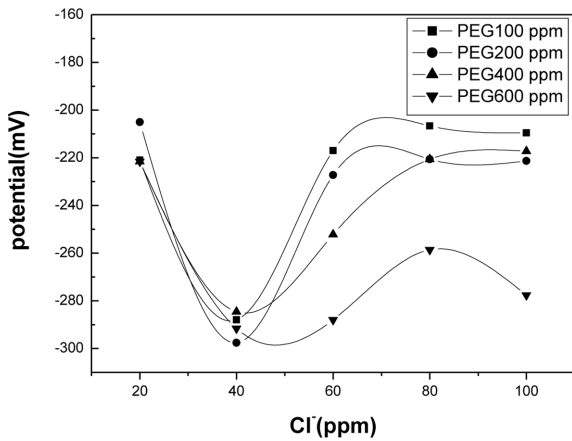


Fig. 2. Potential performance of the electrolyte with different Cl⁻ and PEG concentrations at CuSO₄·5H₂O 220 g/l, H₂SO₄ 50 g/l.

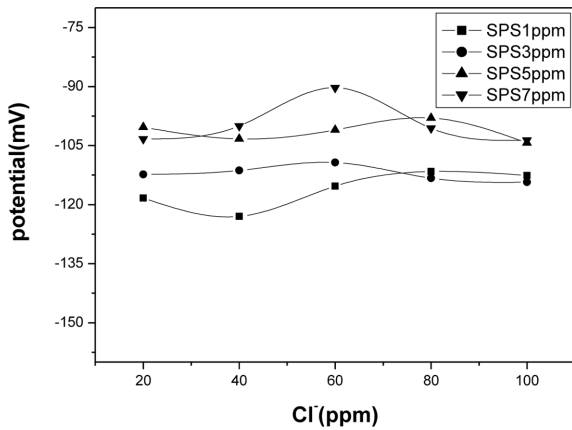


Fig. 3. Potential performance of the electrolyte with different Cl⁻ and SPS concentrations at CuSO₄·5H₂O 220 g/l, H₂SO₄ 50 g/l.

라서 두 첨가제의 효과를 도와주는 염소이온의 첨가가 필요하다^{7,8)}.

그림 2와 그림 3에 염소이온과 PEG, 염소이온과 SPS의 첨가량에 따른 potential 변화를 나타내었다.

기본조성의 도금액(CuSO₄·5H₂O 220 g/l, H₂SO₄ 50 g/l)에서 potential 값은 -135 mV의 값을 갖는데 반해, 그림 2의 potential 값은 -200 mV 이하의 값을 갖는 것을 관찰하였다. 동일한 전류 인가시 potential 값이 작을수록 Cu-Via Filling시 Cu 석출 억제효과를 가짐을 의미한다⁶⁾. 따라서 PEG가 억제효과를 갖는 것을 알 수 있으며, PEG와 염소이온의 첨가량에 따라 억제효과가 변하는 것을 확인하였다. 또한 염소이온 40 ppm 이상에서 PEG의 억제효과는 감소하였으며, 감소효과는 PEG 첨가량이 적을수록 증가하였다. 그림 3의 potential 값은 -80~-120 mV 범위로 기본 조성 도금액의 -135 mV보다

큰 값을 나타내어 SPS는 가속효과를 가짐을 보였다. 또한 SPS 첨가량이 증가할수록 가속효과는 증가하였으나, 염소이온 첨가에 의한 가속효과 변화는 미미하였다.

3.3 Cl⁻와 PEG, SPS 첨가 비율에 따른 Cu Via-Filling 현상

선행 연구에서 PEG는 염소이온이 높은 농도에서 억제효과가 크게 나타나고, SPS는 염소이온이 낮은 농도에서 가속효과가 발생한다고 알려져 있다^{7,8)}. 표 1은 염소이온과 PEG를 첨가한 도금액에서 각각의 첨가량 비율에 따른 전해 Cu Via-Filling 후 비아 홀의 단면사진이다. 염소이온과 PEG를 여러 첨가 비율(Cl⁻:PEG)로 첨가하여 전해 Cu Via-Filling 도금을 하였다. 두 첨가제의 비율이 1:5~1:10 범위에서 PEG의 억제효과가 크게 증가하여 비아 홀 전체적으로 Cu의 석출이 억제되었다. 그러나 두 첨가제의 비율이 1:5 이하와 1:10 이상에서는 PEG의 억제효과가 미미하게 발생하여, 비아 홀 입구에서 Cu의 석출이 증가하여 비아 홀 내부에 void가 발생하였다. 따라서 두 첨가제는 특정한 비율 범위에서 염소이온과 PEG간의 상호작용에 의해 PEG의 억제효

Table 1. Cross-sections of via hole after electroplating with different Cl⁻ and PEG concentration

Cl ⁻ :PEG	PEG (ppm)	Cl ⁻ (ppm)	Cross section
1 : 2.5	200	80	
1 : 5	200	40	
1 : 7.5	600	80	
1 : 10	400	40	
1 : 15	600	40	
1 : 20	400	20	
1 : 30	600	20	

Table 2. Cross-sections of via hole after electroplating with different Cl⁻ and SPS concentration

	SPS 1 ppm	SPS 3 ppm	SPS 5 ppm	SPS 7 ppm
Cl ⁻ 20 ppm				
Cl ⁻ 40 ppm				
Cl ⁻ 60 ppm				
Cl ⁻ 80 ppm				

Table 3. Cross-sections of via hole after electroplating with different Cl⁻ concentration at constant concentration of SPS and PEG

Cl ⁻ :PEG	Cl ⁻ (ppm)	Cross section
1 : 4	20	
1 : 5	40	
1 : 6.7	60	
1 : 10	80	
1 : 20	100	

과를 지지하는 것으로 확인되었다.

표 2는 여러 염소이온과 SPS의 첨가량에 따른 전해 Cu Via-Filling 후 비아 홀의 단면사진이다. 그림 3에서 potential 측정 결과 염소이온은 SPS의 potential 변화에 영향을 미치지 않았으며, 도금 후 단면관찰 결과 Via-Filling 현상에서도 염소이온은 SPS의 가속효과에 미미한 작용을 하는 것으로 나타났다.

표 3은 CuSO₄·5H₂O 220 g/l, H₂SO₄ 50 g/l, PEG

400 ppm, SPS 1 ppm으로 농도를 일정하게 유지하고, 염소이온의 농도변화(Cl⁻:PEG)에 따른 비아 홀의 단면사진이다. 염소이온과 PEG의 비율이 1:20과 1:4 경우 비아 홀 입구 막힘 현상이 관찰되었다. 그리고 염소이온과 PEG 첨가 비율이 1:5~1:10 범위에서는 SPS를 첨가하지 않은 표 1에서와 같이 PEG의 억제효과가 유지 되는 것이 관찰되었다. 그리고 표 1에 비해 표 3에서는 비아 홀 주변에서 Cu 석출이 더 많이 된 것이 관찰되었는데, 이것은 SPS의 가속효과 때문인 것으로 보인다.

4. 결 론

전해 Cu Via-Filling 도금에서 염소이온이 억제제와 가속제에 어떠한 영향을 미치는지 potential 측정 및 전해 Cu Via-Filling 현상을 관찰한 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 염소이온은 PEG의 억제효과에 영향을 미치고, Via-Filling 후 단면관찰 결과 억제효과는 두 첨가제 간의 비율에 관계가 있는 것으로 확인되었다.

(2) 염소이온은 potential 측정 및 Via-Filling 단면관찰결과 SPS의 가속효과에 미미한 영향을 미치는 것으로 확인되었다.

(3) PEG와 SPS 두 가지를 첨가한 용액에서 Via-Filling 후 단면관찰 결과에서도 염소이온은 SPS의 가속효과에 큰 영향을 미치지 않았으며, 염소이온과 PEG의 특정한 비율에서 억제효과가 유지 되는 것이 확인되었다.

References

1. R. Kim, J. K. Park, Y. C. Chu, J. P. Jung, Kor. J. Met. Mater., 48 (2010) 667.
2. M. Lefebvre, G. Allardyce, M. Seita, H. Tsuchida, M. Kusaka, S. Hayashi, Circuit World, 29 (2003) 9.
3. W. P. Dow et al. Electrochimica Acta, 53 (2008) 3612.
4. S. S. Ko, J. Y. Lin, Y. Y. Wang, C. C. Wan, Thin Solid Films, 516 (2008) 5046.
5. M. E. Huerta Garrido, M. D. Pritzker, J. Electrochem. Soc., 155 (2008) D332.
6. K. Zou, H. Ling, Q. Li, H. Cao. ICEPT-HDP, (2009) 104.
7. W. P. Dow, M.-Y. Yen, C.-W. Liu, C.-C. Huang, Electrochimica Acta, 53 (2008) 3612.
8. W. P. Dow, M.-Y. Yen, S.-Z. Liao, Y.-D. Chiu, H.-C. Huang, Electrochimica Acta, 53 (2008) 8231.