

다공성 그물구조 음극을 이용한 구리 전착에 관한 연구 (II) - 유기첨가제 PEG, MPS의 영향 -

이관희[†] · 이화영 · 정원용

한국과학기술연구원 금속공정연구센터
(2001년 1월 29일 접수: 2001년 3월 22일 채택)

Electrodeposition of Copper on Porous Reticular Cathode (II) - Effect of PEG and MPS on throwing Power -

Kwan Hyi Lee[†], Hwa Young Lee and Won Young Jeung

Metal Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology
(Received January 29, 2001 : Accepted March 22, 2001)

초 록

황산과 황산구리 수용액을 전해질로 사용하여 다공성 그물구조 금속을 전기화학적으로 제조하였으며, 이때 균질 전착에 영향을 미치는 첨가제 PEG, MPS의 영향에 대해 살펴보았다. 분극실험과 가공의 평균 직경이 250 μm 의 그물구조 전극을 여러장 적층하여 throwing power를 정량화한 결과, PEG의 경우 분극 초기에 전극에서 탈착됨으로써 오히려 throwing power를 감소시키고 MPS는 500 ppm까지 용액 중 첨가량의 증가와 함께 throwing power를 향상시키는 결과를 보였다. 또한 MPS와 PEG가 동시에 혼합된 용액에서는 MPS의 효과가 우선적으로 나타나며 PEG의 효과는 무시할 정도였다. 그러나 MPS의 첨가는 전착층의 균열을 유도하여 기계적 강도에 좋지 못한 영향을 미치며 균열을 피하려면 50 ppm 이하가 적정함을 SEM 관찰을 통해 확인할 수 있었다.

Abstract : The effect of organic additives such as PEG and MPS on throwing power have been studied in the fabrication of porous reticular metal by electrodeposition using the mixture of cupric sulfate and sulfuric acid as electrolyte. Both the polarization test and the electrodeposition on the stacked electrodes, mean pore diameter of which was 250 μm , were performed to illustrate the behavior of throwing power quantitatively. As far as PEG was concerned, it lowered throwing power of electrodeposition on the porous electrode used in this work while the addition of MPS up to 500 ppm in electrolyte enhanced throwing power monotonously. When both MPS and PEG were added in electrolyte, the effect of MPS on throwing power was superior to that of PEG. However, the excess addition of MPS was found to cause the defect in mechanical strength of deposit layer. From the result of SEM observation, it could be concluded that less than 50 ppm of MPS in electrolyte was appropriate to avoid the breakage of deposit layer.

Key words : Electrodeposition, Additive, Copper, Throwing power, Porous reticular electrode

1. 서 론

다공성 그물구조 금속은 고유의 형상에서 비롯되는 기하학적 요인 때문에 초기 전류밀도 분포(primary current density distribution)에 크게 의존하며 전류선이 표면에 집중되어 내부까지 균일하게 제조하기 어렵다. 실제 유효 전류밀도(effective current density)는 전해질에 의한 저항과 국부적인 분극에 의한 저항의 합에 의해서 결정되어, 기하학적 요소로부터 오는 초기 전류밀도 분포를 분극에 의해 균일화시켜 이차 전류밀도 분포가 나타내는 경향을 가진다. 이 때 주어진 기하학적 전극배치에

서의 전류밀도 분포를 평균화시키는 능력인 throwing power가 향상되며, 이것은 전기도금을 통해 원하는 품질의 다공성 그물구조 금속을 얻기 위해서 가장 중요한 요소라고 할 수 있다.

이차 전류밀도 분포가 지배적인 전기화학 시스템을 구성하기 위한 방법으로는 전기화학 계면에서 평탄제나 광택제 역할을 수행할 수 있는 PEG(polyethylene glycol), MPS(3-mercaptopropanesulfonic acid, sodium salt) 등의 유기첨가제를 전해질에 첨가하는 방법이 일반적이다. Kelly 등은 PEG와 Cl⁻ 이온이 구리 전착에 미치는 영향에 대해 EQCM, EIS 등의 방법을 통해 연구하였으며 EQCM의 주파수 변화를 통해 전해질 중에 Cl⁻ 이온이 존재하면 구형으로 분해된 PEG 분자 단일층이 흡착하여 전하를 교환할 수 있는 전극 표면을 줄이면서 leveler 역할

[†]E-mail: kwanhyi@kist.re.kr

을 수행하고, Cl^- 이온이 존재하지 않을 때는 거의 흡착이 되지 못한다고 보고하였다. 또한 그들은 EIS 측정에서 시간을 변화시켜도 PEG의 흡착량은 거의 변화가 없다고 밝혔다.¹⁻³⁾ Kelly 등은 또 다른 연구에서 SEM, TEM 등을 이용하여 PEG와 Cl^- 이온이 함유된 상태에서 추가적인 SPS(bis(3-sulfopropyl) disulfide), JGB(Janus Green B)의 첨가가 구리 전착에 미치는 영향을 살펴본 바 있다.⁴⁾ Thiourea에 대한 첨가제 효과도 많은 문헌에서 보고되고 있다.⁵⁻⁹⁾ 대표적으로 Fabricius 등은 바로 제조된 용액과 aging된 용액에서의 거동 차이를 백금 RRDE를 이용하여 관찰하였고 thiourea는 구리 전착에 있어 강력한 억제제로 작용하고 특히 aging될수록 그 효과는 커진다고 결론 내린 바 있으며,⁶⁾ 1,3-diethyl-2-thiourea가 첨가되었을 때 구리 도금층의 표면 거칠기와 광택효과에 대해 SFM(scanning force microscopy)을 이용하여 Mendez 등이 연구하여 표면에서 첨가제에 의한 구리 원자의 이동도 감소 효과를 보고하였다.⁹⁾ 또한 Wolski 등은 0.05 ppm에서 5 ppm 범위의 MPS를 함유한 전해질에서 미세패턴용 구리 박판의 전기 도금에 관한 연구를 실시하여 MPS가 구리 도금 시 표면 평탄화에 기여함을 밝힌 바 있다.¹⁰⁾

본 연구에서는 지난 연구¹¹⁾에서 전해질 중의 구리이온 농도가 throwing power에 미치는 영향과 적정 농도에 대해 보고했던 실험 결과를 바탕으로 구리이온의 농도와 황산의 농도를 각각 0.2 M과 0.5 M로 고정하고, 문헌들에 보고되고 있는 여러 가지 유기 첨가제 중에서 균질 전착에 영향을 미칠 수 있는 첨가제로 PEG와 MPS를 선택하여 이들이 다공성 그물구조 구리 제조 시 throwing power에 미치는 영향을 알아보았다. 분자량이 큰 PEG는 그물구조 전극의 표면에 주로 흡착되어 전류밀도가 집중될 때 전착을 막아주는 억제제 역할이 기대되었으며, 광택제 및 전착 촉진제로 알려진 MPS가 다공성 그물구조 내부의 전착을 촉진시켜 구리 분포가 표면과 내부에서 균일한 다공성 그물구조 전극을 제조할 수 있을 것으로 예상되었다. 또한 두 첨가제가 동시에 첨가되었을 때, 두 첨가제가 어떤 상호작용을 하는지 알아보았으며, 첨가제의 용액 중 함량 변화가 미치는 영향도 함께 알아보았다.

2. 실험방법

황산구리 도금액은 비교적 가격이 싸고, 도금액 조성이 간단하며 관리가 용이하여 구리 전기도금에 널리 사용된다. 황산구리 도금액에서 황산구리의 농도는 너무 낮으면 음극 효율이 나빠지고 고전류 밀도 부분에 농도 분극이 발생하여 수지상으로 석출되거나 조잡한 도금이 석출된다. 한편 농도가 너무 높으면 용해도에 가까워서 외부 온도변화에 따라 황산구리 결정이 석출하기 쉽고, 필요 이상의 고농도로 인한 손실이 커진다. 일반적인 광택 황산구리 전해질의 경우 1 L의 도금액을 만들 때 황산구리($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)를 160~220 g 정도 넣는 것이 보통이다. 그러나 본 연구의 목적인 균질한 다공성 그물구조를 제조하는데 있기 때문에 지나친 농도 분극으로 인한 수지상 석출을 억제하는 범위 내에서 전해질의 throwing power를 최대화하기 위하여 구리 이온 농도의 영향에 대한 지난 연구의 실험 결과¹¹⁾를 이용하여 황산구리를 50 g/L 넣은 도금액을 기본 조성으로 하였다.

도금액 중의 황산은 도금의 물성을 향상시키고 양극 용해를 촉진하는 외에 욱의 전도성을 좋게 한다. 만약 욱 안에 황산이 포함되어 있지 않으면 도금은 스폰지 모양의 거칠고 치밀하지 못한 모양으로 석출되고 양극 표면에 피막이 생겨서 양극 용해가 원활치 못하게 된다. 그렇다고 황산 농도가 너무 크면 황산

구리의 용해도가 감소하여 황산구리결정이 전해질 중에 석출되기 쉬우므로 일반적으로 98% 황산을 1 L에 40~80 g 정도 범위에서 첨가한다. 본 연구에서는 50 g/L 첨가하였다.

본 연구에서의 음극은 무전해 도금된 다공성 그물구조 구리이므로 일반적인 전극에 비해 표면적이 월등히 큰 특성을 갖는다. 따라서 양극으로 일반 동판을 사용할 경우 슬라임의 발생이 심하고, 전류효율이 떨어지게 되며 심하면 양극분해도 일어날 수 있는 등 많은 문제점을 노출한다. 따라서 작은 칩으로 만든 많은 양극동을 담고있는 직육면체의 티타늄 바스켓을 양극으로 사용하여 양극 면적을 극대화하였다. 또한 슬라임을 막기 위해 티타늄 바스켓을 폴리머 스크린으로 감싸주었고 별도의 전처리 없이 도금을 수행하였다.

첨가제의 영향을 알아보기 위해 지난 연구¹¹⁾에서 실시했던 방법과 동일하게 동전위 음극 분극 시험과 실제 다공성 그물구조 전극을 이용한 적층실험을 실시하였다. 용액 중의 H_2SO_4 의 양과 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 의 양을 0.2 M로 고정하고 후 PEG와 MPS를 각각 단독으로 첨가한 수용액에서 실시하였고 다시 두 첨가제를 동시에 첨가한 수용액을 시험하였다. 동전위 음극 분극 시험에서 음극으로 사용된 구리 전극의 표면은 10 μm 의 입자 크기를 갖는 연마지와 다이아몬드 페이스트를 이용하여 연마한 후 아세톤을 이용하여 기름기를 제거하였다. 양극으로는 구리판을 이용하였고, 기준전극은 포화 칼로멜 전극(SCE: saturated calomel electrode)을 이용하여 3 전극 시스템을 구성하였다. 이때 각 전극의 위치가 항상 고정되어 초기 전류밀도 분포가 일정하도록 셀을 디자인하여 사용하였다. 분극 구간은 개회로전위(open circuit potential)에서 -1.0 V(vs. SCE)까지였으며 주사속도는 0.1 mV/sec로 하였다. 시험은 상온에서 실시되었으며 시험이 실시되는 동안 외부 교반은 없었다.

동전위 음극 분극 시험에서 예측되는 throwing power를 실제 다공성 그물구조 전극에서 확인하기 위해 Fig. 1과 같은 방식으로 도금을 실시하였다. 즉, 기공(pore)이 무질서하게 분포되어 서로 연결되어 있는 음극에서 실제로 균질한 전착을 할 수 있는지 정량화하기 위해 두께 2 mm의 그물구조 전극을 원하는 양만큼 적층하여 전착할 수 있는 홀더를 제작하여 사용하였고, 정전위 음극 분극 시험에서와 동일하게 표면을 연마한 무산소 동

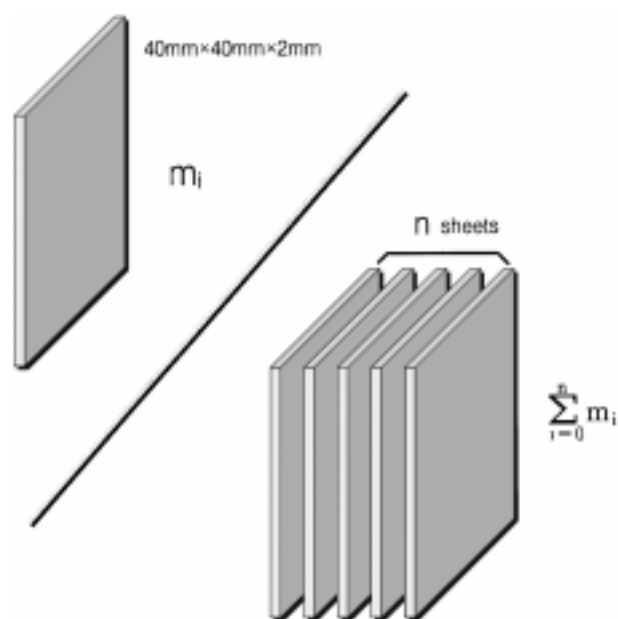


Fig. 1. Schematic diagram of "stacking experiment".

판을 사용하여 양극과 음극의 첫 번째 판과의 거리를 항상 30 mm로 유지한 상태에서 1시간동안 전착하였다. 본 실험에서는 총 5장을 적층하여 실험하였는데 전착이 끝나면 적층된 개별적인 전극들을 양극에서 가까운 순서대로 1~5의 번호를 매기고 각 번호별로 전착되기 전과 전착된 후의 질량을 각각 측정하여 비교 분석하였다. 번호에 따른 각각의 질량을 m_1, m_2, \dots, m_5 라 하면 적층된 전극 전체에 도금된 총 전착량은 가 된다. 따라서 전체 전착량 중 각각의 전극에 전착된 질량의 분율을 P_i 라 하면 아래의 식 (1)과 같이 나타낼 수 있다.

$$P_i = \frac{m_i}{\sum_{i=0}^n m_i} \times 100 (\%) \quad (1)$$

식 (1)의 P_i 는 5장을 적층하여 실험했으므로 구리 분포가 이상적이라면 P_1 에서 P_5 까지 모두 20%를 나타내야 하며, throwing power가 나쁜 전해질일수록 표면에 전착이 집중되어 P_1 의 값이 크게 나타난다. 본 연구에서는 각각의 유기 첨가제가 전해질에 들어갈 때 P_i 값이 어떻게 변하는지 조사하여 throwing power가 최대가 되는 전해질 조성에 대해 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 첨가제 종류에 따른 분극 곡선으로 PEG와 MPS를 각각 단독으로 첨가한 용액과 동시에 첨가한 용액, 그리고 첨가제가 없는 용액을 같이 나타내어 비교하였다. 유기 첨가제가 함유된 전해질은 그 양이 소량이어도 분극 특성에는 큰 영향을 미치고 있는 것을 관찰할 수 있다. 첨가제가 함유되지 않은 황산구리와 황산만으로 이루어진 전해질의 경우 -180 mV(vs. SCE) 보다 귀한 전위 영역에서는 선형적으로 기울기가 변하는 Tafel 영역이 나타나고 있으며, -180 mV(vs. SCE)보다 더욱 비싼 전위로 분극이 진행되면 농도 분극이 발생하는 등 전형적인 구리의 분극 특성을 관찰할 수 있다. 또한 -500 mV(vs. SCE)의 전위부터 다시 전류밀도가 증가하여 수소가 발생하기 시작하는 것을 Fig. 2의 분극 곡선은 보여주고 있다. 그러나 유기 첨가제가 첨가되면 양상이 달라진다. MPS가 첨가된 전해질은 첨가제가 없는 전해질과 분극 곡선의 모양이 상당히 유사하지만 Tafel 영역의 기울기가 더욱 큰 값을 나타내고 있다. 구리 이온 농도를 변수로 한 분극 실험에서 Tafel 기울기의 증가가 throwing power의 향상으로 이어진 바 있으며¹¹⁾ 여기에서도 첨가제가 없는 경우보다 분극도가 크므로 MPS가 첨가되었을 때 throwing

power가 더욱 향상될 수 있음을 예측할 수 있다. 또한 -300 mV(vs. SCE) 정도까지 Tafel 영역이 이어지다 그 이후에 농도 분극이 시작되고 있으며 Fig. 2에 나타내어진 전위 영역에서는 수소 발생이 관찰되지 않는다.

이에 비해 PEG는 완전히 다른 양상을 보이는데 Fig. 2에서 -90 mV(vs. SCE)까지는 분극이 진행됨에 따라 전류밀도가 오히려 감소하는 특이한 현상이 관찰된다. 그 후에 급격히 전류밀도가 증가하다가, 첨가제가 없는 전해질의 분극곡선을 따라 거동하여 농도분극이 발생하고 수소발생 반응이 연속적으로 진행되는 것을 알 수 있다. 황산구리 전해질에서 수행되는 구리도금의 음극 전류밀도는 일반적으로 20~60 mA/cm²이며, 적어도 10 mA/cm²는 되어야 산업적인 가치를 갖는다고 할 수 있다.¹²⁾ 다공성 그물구조 전극의 경우 균질 전착을 위해 10 mA/cm²로 제조하는데 Tafel 영역에 해당된다. 따라서 Tafel 기울기가 거의 영에 가깝게 나타나는 것으로부터 PEG만 단독으로 첨가되면 일반적인 음극 전류밀도 범위에서는 throwing power가 오히려 더 나빠질 수도 있음을 예측하게 한다. Kelly와 West의 연구결과³⁾에서처럼 도금 초기에는 표면에 PEG 단일층이 흡착으로 활성화된 표면적이 감소하기 때문에 구리 이온의 전하 이동 반응이 방해를 받아 전류밀도는 오히려 감소하는데, 분극이 -90 mV 이상 진행되면 PEG 장벽을 뛰어넘는 전자에너지가 전극에 축적되고 PEG가 전극 표면에서 급속하게 탈착되면서 음극 전체가 활성화되고 일시에 구리 전착이 진행되기 때문에 전류밀도의 급격한 상승이 관찰되는 것으로 보인다. 표면에 흡착된 PEG의 급격한 전극으로부터의 이탈 현상을 막기 위해서는 단순히 PEG의 흡착에 대한 촉매 역할을 떠나서 PEG와 화학적 상호작용을 하는 추가적인 첨가제가 필요하며 할로겐화합물에서 그 가능성을 찾을 수 있다.¹³⁾

Fig. 2에서 PEG와 MPS를 동시에 첨가한 전해질이 나타내는 분극 거동은 MPS만 단독으로 첨가된 전해질과 거의 유사함을 알 수 있다. MPS가 단독으로 첨가된 용액이 초기에 혼합 용액보다 Tafel 기울기가 미세하게 더 큰 값을 나타내는 것을 제외하고 동일한 거동을 보이고 있다. 이것은 PEG만 첨가된 용액의 분극곡선에서 살펴본 것처럼 PEG가 분극 초기에는 전극 표면에 흡착되어 영향을 미치지만 분극이 진행됨에 따라 전극표면에서 급격히 떨어져 나가고 MPS만이 흡착되어 전극에 영향을 미침으로써 나타나는 현상으로, Fig. 2에서 PEG가 떨어져나가는 전위(-90 mV)에 도달하면 PEG, MPS 혼합 용액도 MPS 단독 용액의 거동을 동일하게 따르는 것을 알 수 있다.

결론적으로 분극 결과만을 놓고 볼 때, PEG는 오히려 첨가하지 않은 경우보다도 좋지 않은 결과를 가져올 수 있는 반면에 MPS는 전해질의 throwing power 향상에 많은 도움을 줄 수 있을 것으로 예측된다. 또한 PEG와 MPS를 동시에 첨가한 경우에도 PEG는 분극 초기에 전극 표면에서 떨어져 나감으로써 MPS 단독 첨가 시와 거의 효과가 같을 것으로 Fig. 2는 보여준다.

분극 실험을 통한 throwing power에 대한 예측을 바탕으로 Fig. 1과 같은 방법으로 실제 다공성 그물구조 전극을 이용하여 적층실험을 실시하였고 분극 실험의 결과가 실제 전극에서도 잘 나타나는지 확인하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 분극 실험으로부터 예측된 결과가 실제 다공성 그물구조 전극에서도 나타남을 확인할 수 있었는데, 적층된 첫 번째 전극 즉 양극에서 가장 가까이 배치되어 전류밀도가 집중되는 1번 전극의 질량 분율인 P_1 의 값이 PEG만 단독으로 첨가되었을 때 전체 질량의 59.7%가 집중되어 첨가제가 없이 실시된 용액에서의 44.2%보다도 좋지 않은 결과를 보였다. 이것은 분극곡선에서도 살펴보았지만 PEG가 전착 초기에 전극표면에 흡

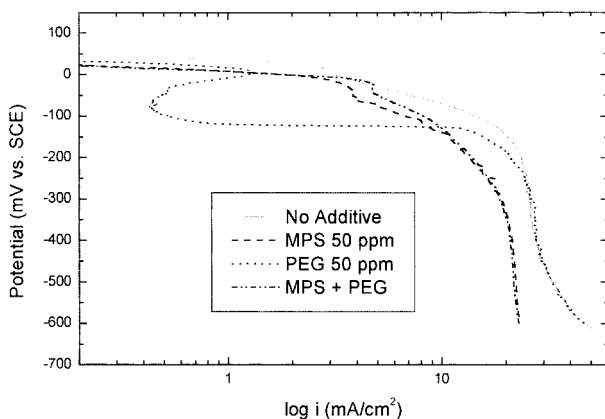
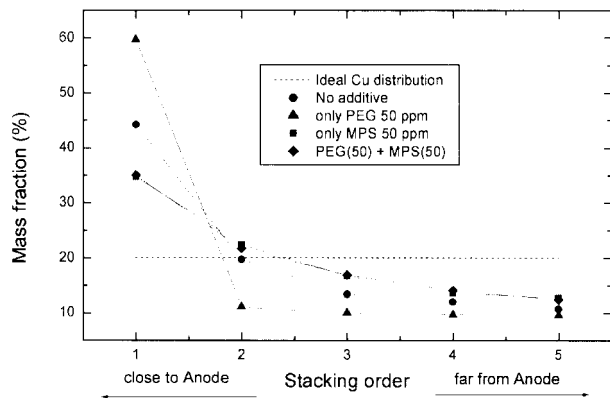


Fig. 2. Variation of polarization behavior with organic additives. (25°C, 0.2 M CuSO₄ + 0.5 M H₂SO₄, 0.2 mV/sec)

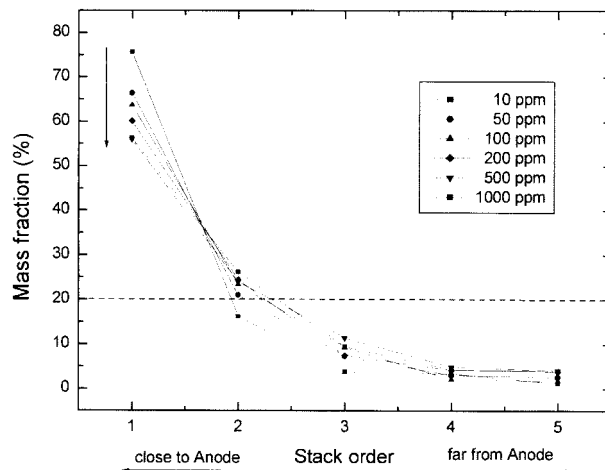
Table 1. Mass distributions of copper electrodeposit with organic additives. (current density $i = 10 \text{ mA/cm}^2$)

Stack Order	Mass fraction (%)	Experimental condition			
		No additive	PEG only	MPS only	PEG+MPS
1 ↑ close to anode	P1	44.2	59.7	34.7	35.0
2	P2	19.7	11.1	22.4	21.7
3	P3	13.4	10.0	16.7	16.9
4	P4	12.0	9.7	13.6	14.1
5 ↓ far from anode	P5	10.7	9.6	12.7	12.4
Current Density	Efficiency (%)	97.1	97.7	98.6	97.9

**Fig. 3. Effect of organic additives on mass distribution of porous reticular electrode. (25°C , $0.2 \text{ M CuSO}_4 + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 1 hr).**

착되어 반응을 방해하다가 일정 전위만큼 분극되면 일시에 탈착되고 순간적으로 활성화된 표면적이 증가하여 전류밀도가 급격히 상승하게 되며, 빠른 반응 속도 때문에 전극 내부의 농도 분극이 심화되고 균일한 도금이 이루어지지 못하여 표면에 집중적으로 전착되는 현상이 발생했기 때문으로 생각된다. 반면에 MPS를 첨가하거나 PEG와 MPS를 동시에 첨가하여 실시한 적층 실험 결과는 P1의 값이 각각 34.7%와 35%로 첨가제가 없을 때보다 throwing power가 향상되고 있음을 관찰할 수 있으며 이는 Fig. 2의 분극 실험의 결과와 일관된 경향이었다. 또한 음극에 인가된 10 mA/cm^2 는 표면에 흡착된 PEG가 모두 전극으로부터 이탈하기에 충분한 전류밀도이며 PEG가 단독으로 첨가된 용액과 혼합용액은 거의 동일한 값을 P1값들을 보이고 있다. Table 1을 도식화한 Fig. 3에서는 더욱 분명하게 첨가제의 종류에 따른 적층실험 결과의 변화 및 그 경향을 확인할 수 있다.

앞서 살펴 본 바와 같이 PEG는 용액의 throwing power를 향상시키지 못하며 MPS만이 그 효과를 나타내었다. 이번에는 MPS의 적정량을 알아보기 위하여 MPS의 함량을 조절하면서 적층실험을 다시 실시하였으며 그 결과를 Table 2와 Fig. 4에

**Fig. 4. Effect of MPS contents on mass distribution of porous reticular electrode. (25°C , $0.2 \text{ M CuSO}_4 + 0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$, 1 hr).**

나타내었다. Fig. 4에서 MPS는 용액 중 함량이 500 ppm까지 MPS의 함량이 증가함에 따라 지속적으로 throwing power를 향상시키는 효과를 나타내었고 그 이후에는 거의 그 효과가 포화되는 현상이 관찰되었다. 이러한 결과로부터 다공성 그물구조 전극의 throwing power가 극대화되는 MPS의 농도는 500 ppm이라 단정할 수 있다. 그러나 Fig. 5에서와 같이 MPS가 첨가되면 다공성 그물구조 전극의 취성이 증가하게 되고 전극에 균열이 발생하여 산업적인 가치를 상실하게 된다. MPS의 첨가가 균질한 다공성 그물구조 전극의 제조에는 도움을 주지만 기계적 성질에는 좋지 못한 영향을 미치는 것이다.

MPS가 전극의 취성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 다른 변수들은 모두 고정시키고 MPS 함량을 변화시켜 다공성 그물구조 전극을 제조하였다. 제조된 전극에서 시편을 채취하여 예폭시 수지에 molding하고 기계적 연마를 한 후 다공성 그물구조 전극의 단면을 SEM 관찰한 결과를 Fig. 6과 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 6과 Fig. 7의 [A] 표시된 부분은 다공성 그물구조

Table 2. Mass distributions of copper electrodeposit with MPS contents. (current density $i = 10 \text{ mA/cm}^2$)

Stack Order	Mass fraction (%)	Contents of MPS (ppm)					
		10	50	100	200	500	1000
1 ↑ close to anode	P1	75.6	66.3	63.6	60.1	55.9	56.2
2	P2	16.2	21.0	23.4	24.4	23.9	26.1
3	P3	3.7	7.2	9.2	7.4	11.4	9.4
4	P4	3.3	3.0	2.1	4.2	4.8	4.3
5 ↓ far from anode	P5	1.2	2.5	1.7	3.8	4.0	3.9
Current Density	Efficiency (%)	97.6	98.2	96.9	98.0	97.1	97.3

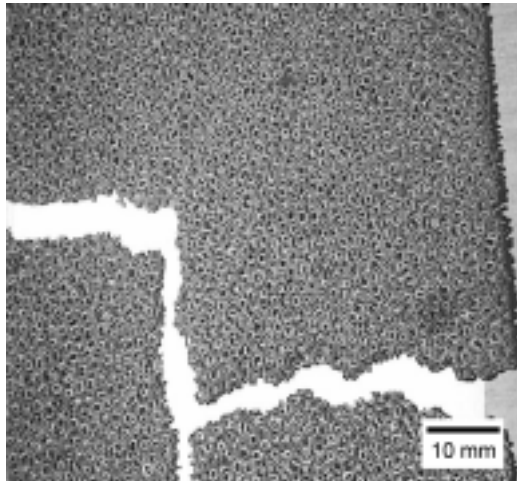
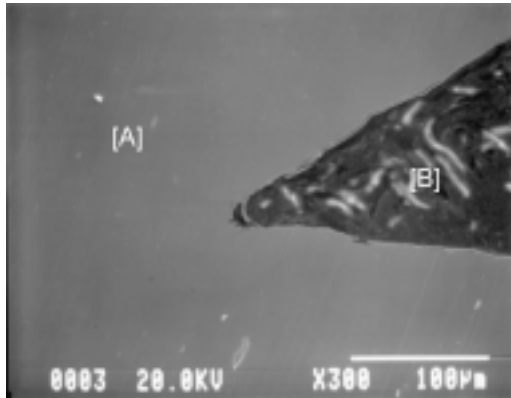
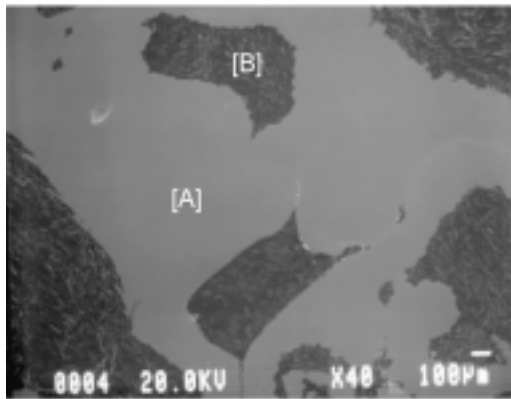


Fig. 5. Porous reticular copper broken up. (25°C, 100 ppm MPS, 5 hrs)



(a) x300 SEM image

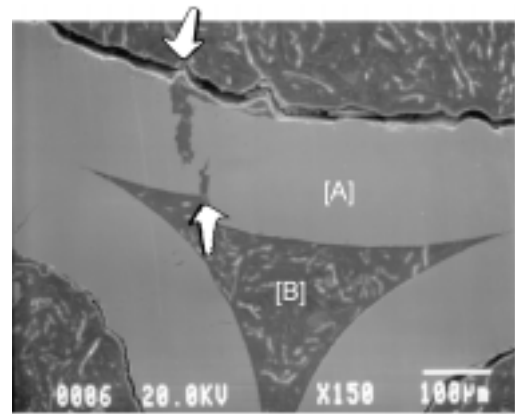


(b) x40 SEM image

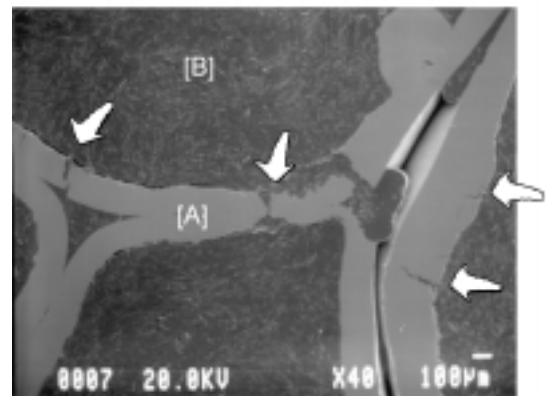
Fig. 6. Cross section SEM images of porous reticular electrode deposited in basic solution and 30 ppm MPS. ([A] : copper electrodeposit, [B] : epoxy resin).

전극의 뼈대를 이루고 있는 전착된 구리이며, [B] 표시된 부분은 에폭시 수지이다.

Fig. 6은 MPS가 30 ppm 함유된 전해질에서 만들어진 다공성 그물구조 전극으로 거의 균열 없는 단면을 관찰할 수 있었고, 실제 다공성 그물구조 전극에 기계적 충격을 주어도 거의 취성



(a) x150 SEM image



(b) x40 SEM image

Fig. 7. Cross section SEM images of porous reticular electrode deposited in basic solution and 100 ppm MPS. ([A] : copper electrodeposit, [B] : poxy resin).

을 나타내지 않았다. 그러나 MPS가 100 ppm 함유된 전해질에서 제조된 다공성 그물구조 전극의 경우 Fig. 7의 화살표로 표시한 부분에서 관찰할 수 있는 것처럼 전극을 구성하는 뼈대 곳곳에서 미세한 균열이 발견되었고, 다공성 그물구조 전극이 외부의 힘을 받게 될 경우 이러한 미세 균열을 중심으로 파괴가 일어남을 알 수 있었다. 이러한 미세 균열이 관찰되는 MPS 함량의 기준은 대략 50 ppm 정도로 50 ppm까지는 거의 균열이 관찰되지 않고 취성도 나타내지 않았으나 그 이상에서는 Fig. 7과 같은 미세 균열이 다수 관찰되며 기계적 충격에 취약함을 드러내었다.

4. 결 론

본 연구는 전해질 속의 구리 이온의 농도를 0.2 M로 고정하고 첨가제의 종류와 양을 조절하여 다공성 그물구조 전극의 균질 전착 및 용액의 throwing power의 향상 여부를 살펴보았으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 전극표면에 흡착된 PEG는 분극이 진행됨에 따라 쉽게 탈착되어 구리의 균질 전착에는 영향을 미치지 못하며, 오히려 순간적인 전류밀도의 증가로 용액의 throwing power를 감소시키고 구리분포는 더욱 불균일해진다.

2. MPS는 500 ppm까지는 첨가량이 증가함에 따라 용액의 throwing power도 함께 증가하는 것이 관찰되었으며 PEG와 MPS를 함께 첨가했을 때에도 초기에 PEG가 대부분 탈착됨

로써 MPS의 효과가 우세하게 나타나는 것을 알 수 있다.

3. MPS의 첨가는 다공성 그물구조 전극의 기계적 취성을 가저울 수 있으며 이를 방지하기 위해서는 MPS의 첨가량을 50 ppm 이하로 제한하여야한다.

4. 기계적 강도를 유지하면서 throwing power를 최대화할 수 있는 용액의 조건은 0.2 M $[Cu_2^+]$, 0.5 M H_2SO_4 의 기본 황산 구리 도금액에 50 ppm의 MPS가 함유된 전해질이었다.

참고문헌

1. J. J. Kelly and A. C. West, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3472 (1998)
2. J. J. Kelly and A. C. West, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 3477 (1998)
3. J. J. Kelly and A. C. West, *Proceedings of the Symposia on Electrochemical Processing in ULSI Fabrication, Interconnect, Contact Metallization : Materials, Processes and Reliability*, 23 (1999)
4. J. J. Kelly, C. Y. Tian and A. C. West, *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 2540 (1999)
5. C. Fabricius, K. Kontturi and G. Sundholm, *Electrochim. Acta*, **39**, 2353 (1994)
6. C. Fabricius, K. Kontturi and G. Sundholm, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 2068 (1996)
7. H. M. Ratajczak, L. Pajdowski and M. Ostern, *Electrochim. Acta*, **20**, 431 (1975)
8. J. D. Reid and A. P. David, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1389 (1987)
9. S. Mendez, G. Andreasen, P. Schilardi and A. J. Arvia, *Langmuir*, **14**, 2515 (1998)
10. A. M. Wolski, M. Streel, A. Suzuki and I. Ostuka, *US patent* 5,834,140 (1998)
11. 이관희, 이화영, 정원용, *한국전기화학회지*, **3**, 152 (2000)
12. 일본 직업훈련 연구센터, "도금기술", 세화, p.171 (1991)
13. F. M. Gray, "Solid Polymer Electrolyte : Fundamentals and Applications", VCH Publishers, Inc., 50 (1991)