

## 구리 전착에서 젤라틴의 영향

장영철, 손헌준\*

동서산업(주) 신소재 연구소

\*서울대학교 공과대학 자원공학과

## Effect of Gelatine on the Electrodeposition of Copper

Young Cheol Jang and Hun-Joon Sohn\*

Fine Ceramics Laboratory, Dong Su Industrial Co., Ltd., Chung Nam

\*Dept. of Mineral and Petroleum Eng., Seoul Nat. Univ., Seoul 151-742

## Abstract

The effect of gelatine on the electrodeposition of copper in cupric sulfate-sulfuric acid solution was investigated using an ac impedance technique. In the presence of gelatine, the charge transfer resistance was increased and the electrical double layer capacitance was decreased. A model was suggested to explain the impedance spectra and it fitted well the experimental data. Also the uniformity of deposit thickness was increased while the grain size was decreased by the addition of gelatine.

## 1. 서 론

구리의 전착은 장식용 도금에서 뿐만 아니라 인쇄회로기판과 박막 헤드용 코일등 전자산업에의 응용에서도 중요한 공정이다. 여러 가지 이용 가능한 도금용액중에서 황산-황산구리 수용액은 상대적으로 좋은 도금상태를 유지, 조절할 수 있고 다른 용액에서보다 적용범위가 넓으며 첨가제의 효과가 뚜렷하여 최근에 그 중요성이 증대되고 있다.<sup>1)</sup>

한편 도금용액 속에 적절한 첨가제가 있는 경우, 도금층은 균일성, 강도 및 연성 등의 물리적인 특성이 향상된다. 대개 유기화합물인 첨가제들은 친수성(hydrophilic)기와 소수성(hydrophobic)기를 동시에 갖고 있으며 전극에 흡착하여 금속이온이 금속이 되는 과정 즉 결정화과정에 큰

영향을 주고 ppm 단위의 아주 적은 양으로도 도금층의 상태와 특성에 영향을 미친다. 그러나 대부분 첨가제의 종류와 함유량은 특허화되어 있을 뿐만 아니라 첨가제가 실제 도금공정에서 수행하는 정확한 기구(mechanism)에 대해서는 잘 알려져 있지 않으며<sup>2,3)</sup> 첨가제를 함유한 도금액의 제조 과정 또한 이론적 배경이 없이 경험에 의존하는 것이 대부분이다. 구리에 대한 첨가제의 효과에 대한 연구는 주로 시스틴(cysteine), 티오우레아(thiourea), 글리신(glycine) 그리고 젤라틴(gelatine)에 대한 것이었다.

Knuutila<sup>3)</sup> 등은 티오우레아, 동물성 아교(정제되지 않은 젤라틴)와, 염소이온의 첨가시, 분극실험과 헐셀(Hull cell)실험을 통하여 염소이온의 영향과 티오우레아의 공석(codeposition)현상에 대해 조사하였다. Trough<sup>4)</sup> 등은 구리전착에 있어

서 시스틴, 티로신(tyrosine), 젤라틴의 영향을 전착층의 조직(morphology)과 반응 속도론적인 측면에서 연구하였는데, 시스틴은 작은 음극 과전압에서도 3차원 핵생성을 유발시키고 티로신은 nodular deposit를 형성하며 젤라틴은 큰 과전압을 갖게 하지만 전착층의 구조에는 큰 영향을 주지 않는다고 했다.

Winand<sup>5,6)</sup> 등은 첨가제에 대한 영향을 두가지 인자로 설명을 하였는데 하나는 전류밀도와 금속이온농도의 비이며 다른 하나는 inhibition intensity이다. 첫번째 인자는 물질전달과 관련되며 두번째 인자는 교환전류밀도와 관련되는 전하이동부분뿐만 아니라 결정화과정까지도 포함된다. 이들은 두 인자에 따라 전착층의 구조와 조직이 달라짐을 연구했고 첨가제는 특히 inhibitor intensity의 값을 변화시킨다고 했다. 한편 Trough<sup>4)</sup> 등과 마찬가지로 젤라틴은 어느 임계농도 이하에서는 큰 과전압에도 불구하고 전착층에 별다른 변화를 일으키지 않는다고 보고했다. Wang과 O'Keefe<sup>7)</sup>는 아교, 티오우레아, 염소이온의 영향을 cyclic voltammetry 방법을 사용하여 연구했는데 특히 첨가제들을 혼합하여 특성을 조사하였다. 한편 Suarez와 Olson<sup>8)</sup>도 단일 첨가제가 아닌 각 첨가제들의 조합인 복합된 첨가제의 영향을 살폈고 또한 구리전착에 흔히 나타나는 nodulation 현상에 대해 구체적으로 연구했다.

구리의 전착에 대한 교류임피던스 방법의 응용은 많은 사람들에 의해 이루어져 왔다.<sup>1,9-13)</sup> Reid와 David<sup>1)</sup>는 확산층내에서의  $Cu^{++}$ 이온의 확산 및 전기이중층내에서  $Cu^{++}$ 가  $Cu^+$ 로 되는 전하이동반응을 Randle의 등가회로로 묘사한 것과  $Cu^+$ 의 환원반응에 대한 저항과 캐패시턴스의 병렬회로의 두 회로를 직렬 연결로서 등가회로를 구성하여 구리의 전착과정을 설명하였다. Burrow<sup>10)</sup> 등은 구체적인 모델없이 여러 과전압하에서 실험하여 얻은 임피던스 자료를 복소평면에 나타내고 정성적인 해석, 특히 저주파수 부분의 임피던스 자료를 핵생성과 결정성장으로 인한 결과라고 해석하였다. 또한 Glaurum과 Marshall<sup>11)</sup>은 황산-황산구리계에서 회전원판전극을 사용하여  $Cu^{++}$ 와  $Cu^+$ 의 확산, 산화환원반응과 결정화과정을 포함시켜 등가회로를 구성하였고 첨가제로는 염소이온을 사용했다. 그리고 Fabricius와 Sundholm<sup>9)</sup>은 첨

가제로서 티오우레아, NaCl, 아교 및 Aviton을 사용하여 여러 과전압에서 실험하여 얻은 임피던스 자료를 복소평면에 나타냈을 뿐 반응기구에 대한 구체적인 언급을 하지 않았다. 이들과 접근방법을 달리하여 연구한 Chassaing과 Wiart<sup>12)</sup>는 구리의 전착과정을 물질수지식과 전류밀도식으로부터 임피던스를 계산하여 이론적인 모델을 유도하였고 구리의 에피택시 결정 성장에 대해 연구를 했으며, Wiart<sup>13)</sup>는 구리를 포함하여 은, 아연, 니켈 등의 단일금속 뿐만 아니라 구리-니켈 합금의 전착에 대한 임피던스 모델을 결정 성장과 핵생성 기구의 aging law를 써서 해석적으로 유도하였다.

본 연구에서는 첨가제로서 젤라틴을 사용하였을 때 구리의 전착반응에 미치는 영향을 회전원판전극계에서 직류분극 및 교류임피던스 방법을 사용하여 조사하였다.

## 2. 실험 방법

반응용액은 증류수에 시약급  $H_2SO_4$  1.8M 및  $CuSO_4 \cdot 5H_2O$  0.24M 을 용해시켜 1000cc로 만들었으며 첨가제인 젤라틴은 증류수 100cc에 0.1g을 용해시켜 stock solution을 만들어 실험에 사용했다. 젤라틴의 농도에 따른 분극곡선실험과 임피던스실험, 정전류법에 의한 전착두께분포 측정, 전착층 표면조사 등을 알아보기 위해 젤라틴의 농도는 각각 0, 1, 5, 20mg/l로 변화시켰다. 젤라틴을 첨가하고 30분 동안 교반하여 젤라틴이 용액중에서 골고루 퍼지게 했다.

전극으로 사용한 것은 순도 99.9%, 단면적  $1.54cm^2$ 인 구리원판을 호마이카에 마운팅하여 만든 직경 3.6cm인 회전원판전극이다. 회전원판전극은 매 실험전에 1200번 연마지를 사용하여 연마하고 증류수로 세척하여 실험을 행하였다. 본 실험에서는 포화감홍전극을 기준전극으로, 탄소봉을 보조전극으로, 그리고 용액저항을 최소화하기 위해 Luggin capillary를 사용하였다.

모든 실험은 항온기(Haake D3)를 사용하여  $40^\circ C$ 를 유지하였으며 전극의 회전속도는 400rpm으로 하였다. 분극곡선은 potentiostat/galvanostat (EG&G PARC Model 273)을 사용한 동

전위 실험을 통하여 얻었으며 주사속도는 1mV/sec로 하였다. 임피던스 실험은 potentiostat/galvanostat(EG&G PARC Model 273)과 lock-in amplifier (EG&G PARC, Model 5208)로 구성된 impedance system(EG&G Model 388)을 사용하였으며 임피던스 자료의 측정 및 분석은 IEEE-488 interface card를 이용한 개인용 컴퓨터를 사용하였다. 이때 교류신호의 진폭은 ± 5mV로 하였으며 주파수의 범위는 20kHz 에서 0.05Hz 까지로 하였다. 실험하기 전에 실험하고자 하는 전위에서 5분 동안 전착시켜 정상상태에서의 임피던스 자료를 얻었으며 전위는 모두 포화 감홍전극(SCE)에 대한 값으로 나타내었다.

반경에 따른 구리전착층의 두께측정과 전착층의 표면관찰을 위한 정전류 도금은 10mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 회전원판 전극위에 1 시간 동안 전착시켰고, 또한 도금층의 단면관찰을 위해 도금된 구리원판을 반으로 자르고 단면이 노출되게 마운팅한 후에 FeCl<sub>3</sub>-HCl-중류수로 구성된 용액으로 etching 하고<sup>14)</sup> 광학현미경을 사용하여 두께를 측정하였으며 표면은 주사전자현미경으로 관찰했다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 분극곡선

젤라틴 0, 1, 5, 20 mg/l 를 첨가한 용액에서의 음극분극곡선을 Fig. 1에 나타내었다. 분극곡선으로부터 젤라틴의 농도증가에 따라 평형전위가 낮아지고 같은 전위에서의 전류밀도값도 감소함을 볼 수 있다. 전체적인 분극곡선의 형태는 분극이 시작되면서 Tafel 영역이 나타나며 그 이하의 전위에서는 한계전류밀도 영역이 나타나는 전형적인 금속이온의 전착현상을 보인다.

#### 3.2. 교류임피던스

구리의 전착반응은 일반적으로 다음과 같은 두 개의 연속적인 전하이동 반응으로 나타낼 수 있으며 이 경우 첫번째 반응이 율속단계로 알려져 있다.

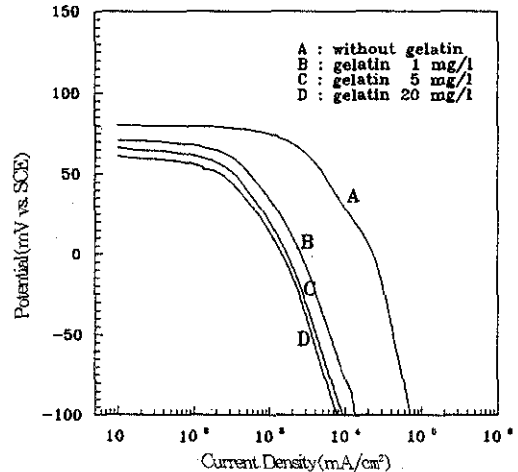
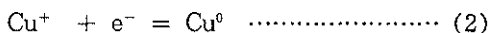
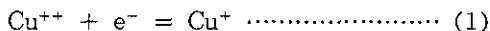


Fig. 1. The effect of gelatine addition on the cathodic polarization of copper deposition.

Chassaing과 Wiart<sup>12)</sup>는 불순물의 존재하에서 반응 (1)과 (2)의 비가역 반응을 가정하고 정상 상태에서 중간생성물인 (Cu<sup>+</sup>)의 물질수지식으로부터 다음과 같은 faradaic impedance, Z<sub>f</sub>를 유도하였다.

$$\frac{1}{Z_f} = \frac{1}{R_i} + \frac{iF(a_1 - a_2)}{2RT(1 + j\omega\tau_1)} \dots\dots\dots (3)$$

위에서 R<sub>i</sub>는 전하이동 저항, i는 전류, F는 Faraday상수, a<sub>1</sub>과 a<sub>2</sub>는 각각 반응 (1)과 (2)의 transfer coefficient, R은 기체상수, T는 온도, τ<sub>1</sub>는 시상수, ω는 주파수 그리고 j는 허수이다. 여기서 R<sub>i</sub>와 τ<sub>1</sub>는 각각 다음과 같이 주어진다.

$$R_{ij} = \frac{2RT}{F(a_1 + a_2)} \dots\dots\dots (4)$$

$$\tau_1^{-1} = k_2 \exp(a_2FE) \dots\dots\dots (5)$$

여기서 k<sub>2</sub>는 반응 식(2)의 정방향 속도상수, 그리고 E는 전위이다. 위의 식(3)에 용액 저항, R<sub>s</sub>, 전기가중층의 캐패시턴스, C<sub>dl</sub> 및 전극의 표면거칠기 B<sup>17,18)</sup>를 고려한 전체 임피던스값은 다음과 같으며

$$Z = R_s + \left( \frac{1}{Z_f} + \frac{\omega}{B} + j\omega C_{dl} \right)^{-1} \dots\dots\dots (6)$$

15, 16)

식(6)을 등가회로로 묘사하면 Fig. 2와 같이 나타낼 수 있다. 한편 실제 임피던스 측정결과로부터 등가회로의 인자를 구하는 방법은 다음과 같이 수학적으로 근사시켜 얻을 수 있다. 주파수가 무한대로 될때 식(7)과 같이 총 임피던스는 용액 저항,  $R_s$ 가 되며 주파수가 영으로 접근할때 총 임피던스는 식(8)과 같이 된다.

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} Z = R_s \dots\dots\dots (7)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z = R_s + \frac{2R_t R_i}{2RT + R_i iF(\alpha_1 - \alpha_2)} \dots\dots\dots (8)$$

한편 주파수가 적당히 클때 (즉  $\tau_1^{-1} \ll \omega \ll (R_i C_{dl})^{-1}$ ) 총 임피던스는 식(9)과 같이 되며, 높은 주파수(즉  $\omega$ 가  $(R_i C_{dl})^{-1}$  부근의 주파수 일때) 범위에서는 총 임피던스를 식(10)과 같이 그리고 낮은 주파수(즉  $\omega$ 가  $\tau_1^{-1}$  부근의 주파수 일때) 범위에서는 식(11)과 같이 각각 근사시킬 수 있다.

$$Z = R_s + R_t \dots\dots\dots (9)$$

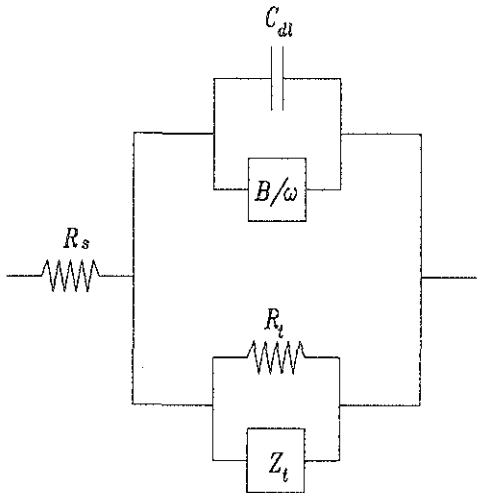


Fig. 2. Equivalent circuit model of copper/electrolyte interface.

- $R_t$  : charge transfer resistance
- $B$  : roughness factor
- $C_{dl}$  : electrical double layer capacitance
- $R_s$  : solution resistance
- $Z_t$  : dummy impedance

$$Z = R_s + \left( \frac{1}{R_t} + \frac{\omega}{B} + j\omega C_{dl} \right)^{-1} \dots\dots\dots (10)$$

$$Z = R_s + \left( \frac{1}{R_t} + \frac{iF(\alpha_1 - \alpha_2)}{2RT(1 + j\omega\tau_1)} \right)^{-1} \dots\dots\dots (11)$$

식(6)을 시뮬레이션하면 두 개의 반원이 나타나는데 각 반원의 정점에서의 주파수는, 식(10)과 식(11)를 정리하여 실수부와 허수부로 나누고 허수부 임피던스를 주파수,  $\omega$ 에 대해 미분하여 영으로 하는 방정식을 풀면 각 반원의 정점에서의 주파수  $\omega_{c1}, \omega_{c2}$ 에 대한 식(12),식(13)을 구할 수 있으며 식(12)를 식(11)에 대입하여 최대 허수임피던스, ZIM\* 나타내는 식(14)을 얻을 수 있다.

$$\omega_{c1} = \frac{B}{R_t(1 + C_{dl}^2 B^2)^{1/2}} \dots\dots\dots (12)$$

$$\omega_{c2} = \frac{2RT + iF(\alpha_1 - \alpha_2)R_t}{\tau_1 iF(\alpha_1 - \alpha_2)R_t} \dots\dots\dots (13)$$

$$ZIM^* = \frac{R_t B C_{dl}}{2(1 + C_{dl}^2 B^2)^{1/2} + 2} \dots\dots\dots (14)$$

임피던스 자료를 복소평면에 나타내고 이를 다음과 같이 분석하여 Fig. 2의 등가회로의 각 인자를 추정할 수 있다. 즉 식(7)로부터 용액저항,  $R_s$ 를, 식(9)로부터 전하이동저항,  $R_t$ 를, 식(8)과 (5)로부터  $\alpha_1, \alpha_2$ 를 각각 계산할 수 있다. 한편 큰 반원의 정점에서 주파수,  $\omega_{c1}$ 와 최대 허수임피던스, ZIM\*를 알 수 있으며, 식(12)와 식(14)를 연립하여 풀면 전기이중층의 캐패시턴스,  $C_{dl}$ 과 표면적칠기 인자,  $B$ 는 식(15)와 식(16)과 같이 되고 식 (13)으로부터 시상수,  $\tau_1$ 를 계산할 수 있다.

$$C_{dl} = \frac{4R_t^2 ZIM^* \omega_{c1}}{R_t^4 \omega_{c1}^2 + 4R_t^4 \omega_{c1}^2 ZIM^{*2}} \dots\dots\dots (15)$$

$$B = \frac{2R_t \omega_{c1} ZIM^*}{R_t^2 \omega_{c1} C_{dl} - 2ZIM^*} \dots\dots\dots (16)$$

한편 주어진 전위에서 첨가제가 들어있지 않은 황산 황산구리 수용액으로부터 구리의 전착실험으로부터 얻은 임피던스값과 이들로 부터 위의 식들을 사용하여 추정한 인자로 시뮬레이션하여 Fig. 3에 복소평면에 함께 나타내었다. 첨가제인 젤라틴이 1mg/l, 5mg/l, 20mg/l가 첨가된 경우의 임피던스값들과 시뮬레이션 결과를 각각 Fig. 4,

Fig. 5, Fig. 6에 나타냈으며 각 그림에서 실선은 시뮬레이션 결과인데, 실제 실험값과 시뮬레이션의 결과가 잘 일치함을 볼 수 있다. 그리고 임피던스 자료로부터 추정한 인자들은 Table 1에 정리했다.

젤라틴이 없는 Fig.3의 경우, 2개의 capacitive loop가 전위에 관계없이 나타남을 알 수 있는데 고주파수 부분에서의 반원은 전기이중층의 캐패시턴스와 전하이동반응의 저항 때문이고 음극과

전압이 증가할수록 그 크기는 감소한다. 그러나 저주파수 부분의 반원은 전위에 관계없이 크기가 일정하며  $\alpha_1 < \alpha_2$ 인 경우인데, 이는 구리 전착반응 중 첫번째반응의 전달계수가 더 작아 가해준 과전압이 실제 반응속도에 기여하는 정도가 두번째 반응보다 더 작음을 의미하고 구리의 1단계 반응이 2단계 반응보다 더 느리게 일어난다고 생각할수 있다. 이는 10mV 이상의 음극 과전압하에서 1단계 반응이 율속단계가 된다고 하는 일반

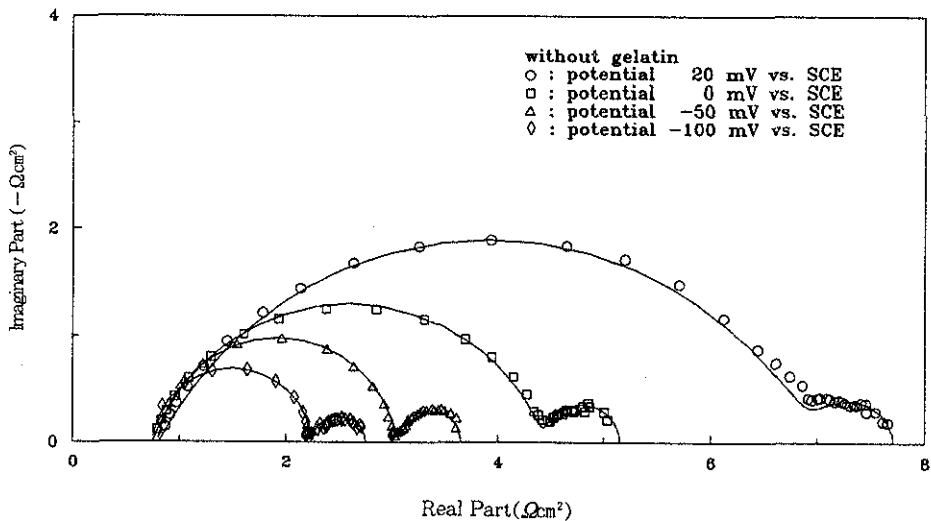


Fig. 3. Complex impedance spectra of copper deposition for different levels of applied potential without gelatine.

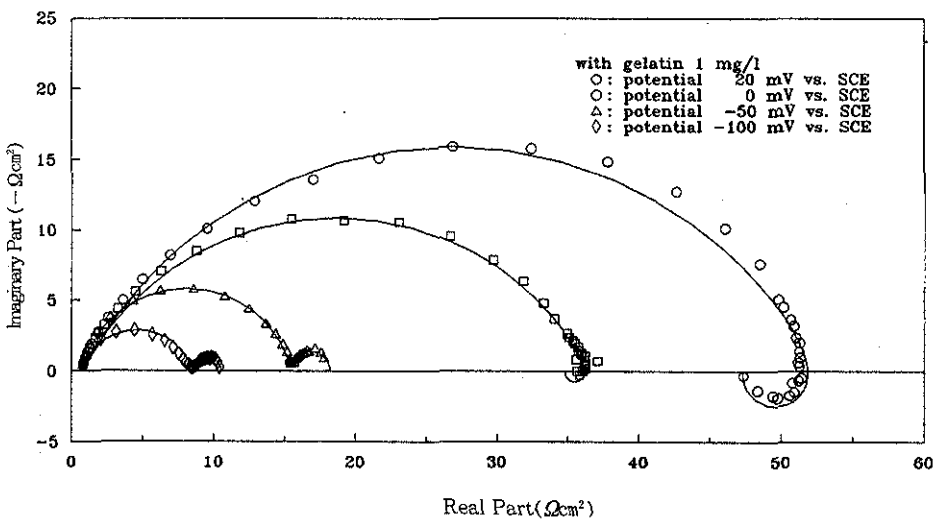


Fig. 4. Complex impedance spectra of copper deposition for different levels of applied potential with 1 mg/l of gelatine.

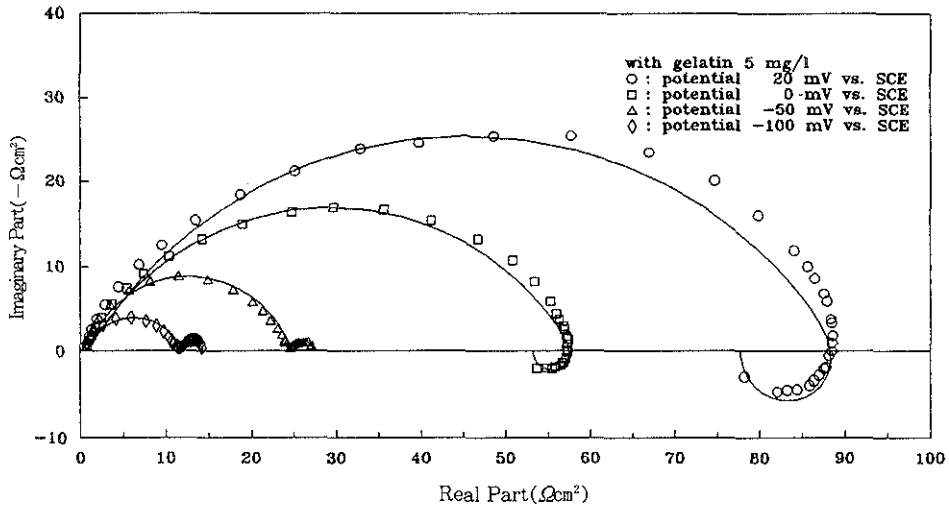


Fig. 5. Complex impedance spectra of copper deposition for different levels of applied potential with 5mg/l of gelatine.

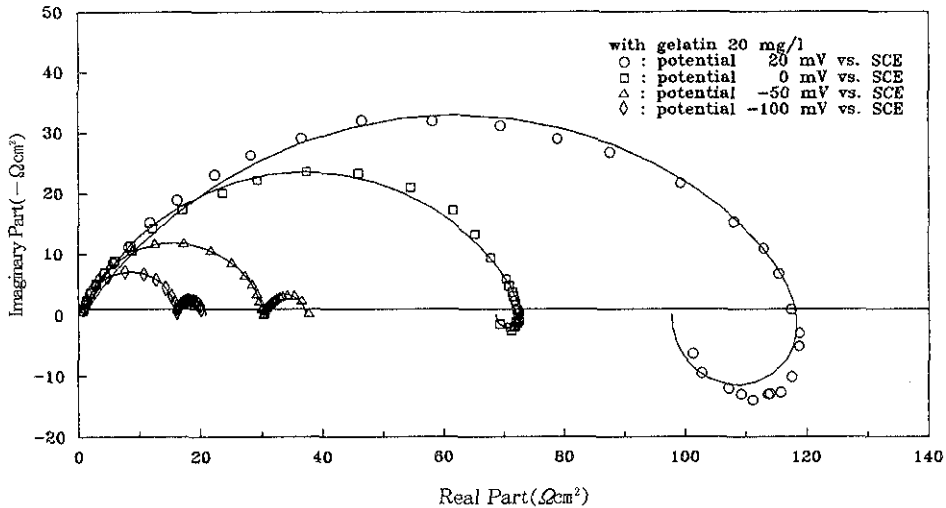


Fig. 6. Complex impedance spectra of copper deposition for different levels of applied potential with 20mg/l of gelatine.

적인 사실<sup>15,16)</sup>과 잘 맞는다.

젤라틴이 들어간 Fig. 4, 5, 6의 경우, 복소평면상에 나타난 임피던스 값의 분포는 전위에 따라 다른 형태를 나타낸다. 즉 낮은 과전압하에서는 고주파수 부분의 capacitive loop와 저주파수 부분의 inductive loop가 나타나며 높은 과전압하에서는 Fig. 3의 경우와 마찬가지로 2개의 capacitive loop가 나타난다. Inductive loop가 나타나는

경우는  $\alpha_1 > \alpha_2$ 일때 인데 이는 2단계 반응(식(2))의 전달계수가 낮아 구리 전착의 1단계 반응보다 2단계 반응이 더 느리게 일어난다고 생각할 수 있으며 따라서 젤라틴은 낮은 과전압에서 결정화과정을 포함한 구리의 두번째 반응(식(2))에 영향을 준다고 생각할 수 있다.

Fig. 7과 Fig. 8은 각각 전위 20mV, -100mV에서 젤라틴의 농도에 따른 임피던스값과 시물레

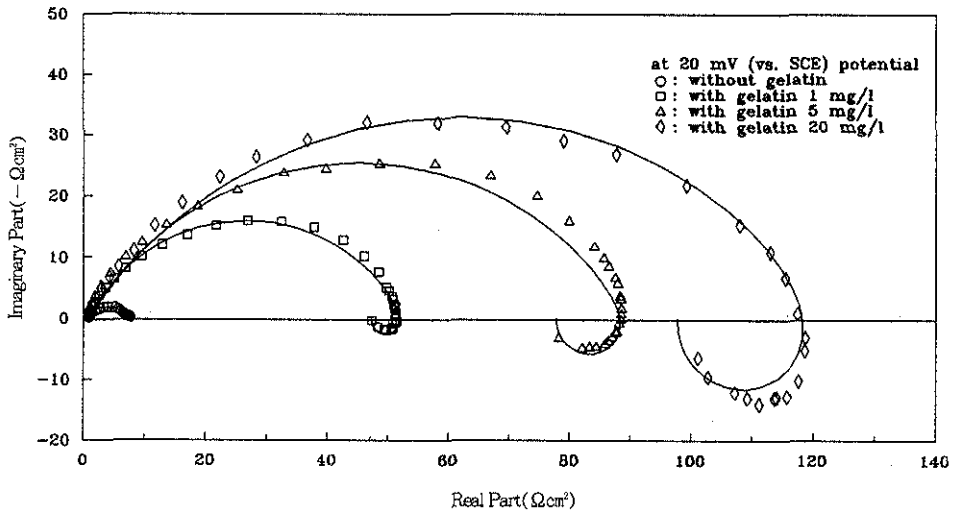


Fig. 7. Effect of gelatine concentration on the complex impedance spectra at 0.02V.

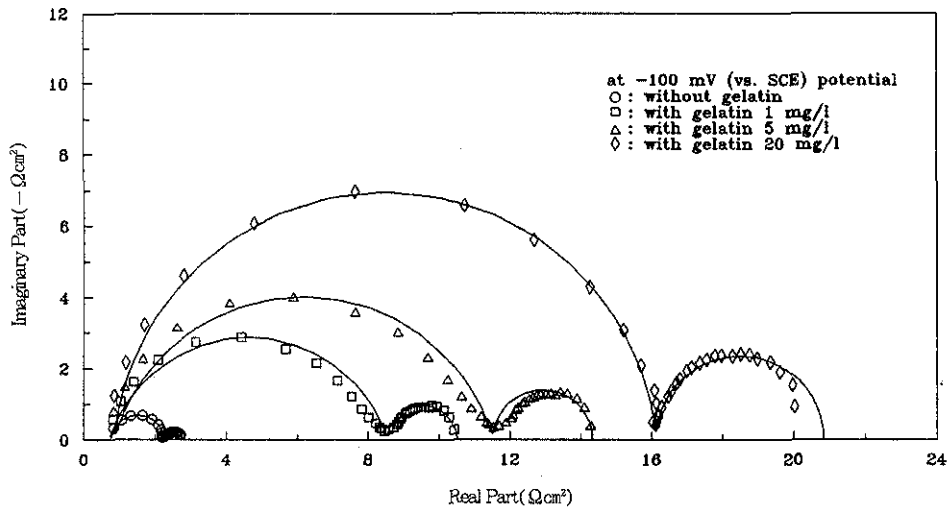


Fig. 8. Effect of gelatine concentration on the complex impedance spectra at -0.1V.

이전의 결과를 나타내었다. Fig. 7에서 낮은 과전압에서 젤라틴이 첨가된 경우 모두 inductive loop를 보이며 농도가 증가할수록 inductive loop가 뚜렷하게 나타남을 알 수 있다. 높은 과전압에서는 두개의 capacitive loop가 나타나며 젤라틴의 농도가 증가할수록 저주파수 부분의 반원의 크기가 증가함을 볼 수 있다. 한편 Fig. 7과 Fig. 8로부터 같은 전위에서 젤라틴의 농도에 따라 전하이동저항이 증가됨을 알 수 있으며 이는 Fig. 1의 분

극곡선에서 전류밀도가 감소하는 사실과 일치한다. Fig. 9는 전위와 젤라틴의 농도변화에 따른 전하이동저항을 나타내고 Fig. 10은 전기이중층의 캐패시턴스 변화를 나타내는 그림이며, 첨가제의 양에 관계없이 음극과전압이 증가할수록 전기이중층의 캐패시턴스는 감소하며 같은 전위에서 젤라틴의 농도가 증가할수록 전기이중층의 캐패시턴스는 감소하는 경향을 나타낸다. 즉 젤라틴은 전기이중층에도 영향을 미침을 알 수 있다.

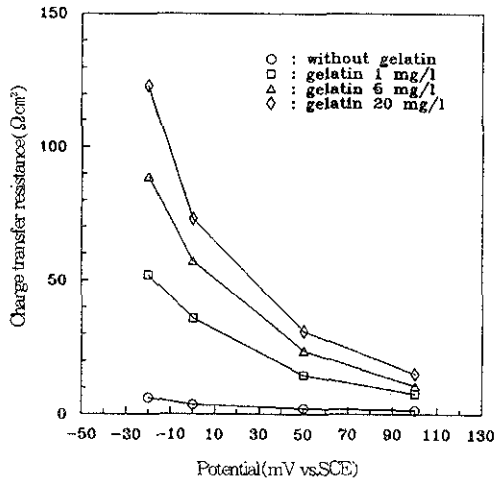


Fig. 9. The variation of charge transfer resistance as a function of applied potentials.

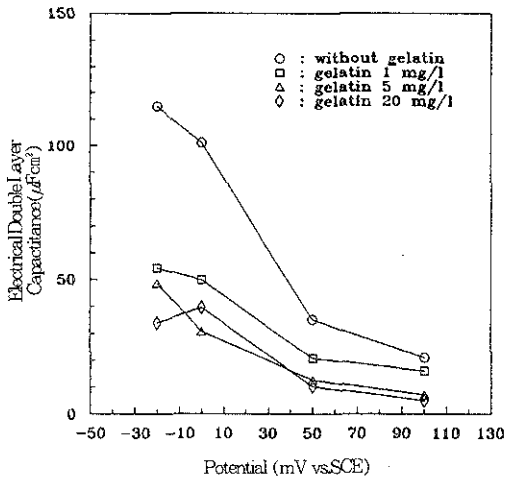


Fig. 10. The variation of electrical double layer capacitance as a function of applied potentials.

3.3. 전착층 두께분포

Fig. 11은 전착층 단면사진으로부터 반경에 따른 두께를 측정된 것으로 원판전극의 반경,  $r = 0$ 에서의 측정된 전착층의 두께를 기준으로 하여 무차원화 하여 나타냈고 실선은 최소자승법으로 근사시킨 결과이다. 젤라틴이 없는 A 경우는 반경에 따라 전착층의 두께가 두꺼워짐을 볼 수 있는

데 젤라틴이 첨가된 B, C, D 경우, 반경의 증가에 따른 전착층의 불균일성은 감소함을 볼 수 있고 젤라틴 농도증가에 따라 불균일성의 정도는 더 작아짐을 볼 수 있다.

회전원판전극에서 전착층의 불균일성을 나타내는 무차원변수인 Wagner 수,<sup>19-21)</sup>  $W_a$ 는 다음과 같다.

$$W_a = \frac{R_t}{R_s} \dots\dots\dots (17)$$

$W_a$ 는 용액저항,  $R_s$ 에 대한 전하이동저항,  $R_t$ 의 비, 또는 용액저항에 의한 전압강하(IR drop)에 대한 표면과전압의 비가 되며,  $W_a$ 가 증가할수록 전착층의 반경에 따른 균일성은 증가한다.<sup>22)</sup>

일정한 전위에서 젤라틴의 농도에 관계없이 용액저항,  $R_s$ 는 거의 변화가 없고 전하이동저항,  $R_t$ 는 젤라틴의 농도에 따라 증가함을 Table 1로부터 알 수 있으므로, 젤라틴은 전하이동저항을 크게하여  $W_a$ 를 증가시켜 전착층의 균일성을 가져다 준다고 판단된다. 즉 전하이동반응에서의 표면과전압이 용액저항에 의한 전압강하보다 상당히 크기 때문에 전체 과전압에서 표면과전압이 차지하는 비중이 커지고 반면에 용액저항에 의한 전압강하가 차지하는 비중이 상대적으로 작아져 용액

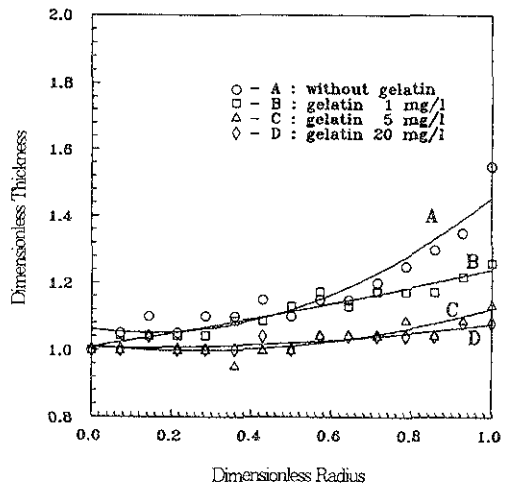


Fig. 11. Thickness profiles of copper deposits obtained under the galvanostatic condition ( $i = 10 \text{ mA/cm}^2$ , deposit time = 1 hour,  $T = 40^\circ \text{C}$ ).



Table 1. Equivalent parameters obtained by impedance analyses

	E (mV)	i (mA/cm <sup>2</sup> )	R <sub>s</sub> (Ωcm <sup>2</sup> )	R <sub>1</sub> (Ωcm <sup>2</sup> )	ZIM* (Ωcm <sup>2</sup> )	ω <sub>1</sub> (rad/s)	ω <sub>2</sub> (rad/s)	C <sub>dl</sub> (μF/cm <sup>2</sup> )	B (KΩcm <sup>2</sup> rad/s)	α <sub>1</sub>	α <sub>2</sub>	τ <sub>1</sub> (sec)
gelatin 0mg/l	20	13	0.81	6.2	1.9	1256	9.4	114	17	0.30	0.37	0.10
	0	23	0.75	3.7	1.3	2513	5.3	101	27	0.27	0.37	0.16
	-50	42	0.80	2.25	0.98	12566	5.3	35.1	206	0.23	0.35	0.15
	-100	71.5	0.75	1.5	0.69	31541	7.9	21.1	567	0.19	0.31	0.10
gelatin 1mg/l	20	1.6	0.80	52.0	15.9	314	2.2	54.5	36	0.36	0.29	0.50
	0	2.6	0.80	35.7	10.9	500	2.2	49.8	39	0.31	0.28	0.48
	-50	6.3	0.70	14.8	5.8	3154	2.8	20.9	201	0.25	0.34	0.30
	-100	13.3	0.73	7.60	2.85	7916	9.1	16	214	0.25	0.29	0.10
gelatin 5mg/l	20	1.0	0.80	89.0	25.4	1250	0.9	48.6	35	0.35	0.26	1.23
	0	1.7	0.80	57.2	17.0	500	0.9	30.7	60	0.30	0.25	1.15
	-50	4.1	0.80	23.8	8.9	3154	1.6	12.8	265	0.25	0.30	0.57
	-100	9.3	0.83	10.7	4.02	12566	3.5	7.14	483	0.21	0.33	0.23
gelatin 20mg/l	20	0.8	0.80	123	33	199	3.5	34.0	44	0.35	0.20	0.37
	0	1.4	0.75	73.2	23.6	315	2.2	39.6	56	0.28	0.24	0.49
	-50	3.6	0.70	39.8	11.8	3154	2.2	10.3	411	0.21	0.30	0.37
	-100	7.8	0.84	15.3	6.96	12566	4.7	5.2	2040	0.17	0.28	0.16

저항으로 발생하는 국부전류밀도의 불균일성의 영향이 작아지게 되어 균일한 전착층이 형성된다. 전체과전압이 용액저항에 의한 전압강하와 전하이동반응의 표면과전압으로만 구성되어 있다고 가정하고 전위 -50mV에서 젤라틴의 농도에 따른 전체과전압에 대한 용액저항에 의한 전압강하비(%)를 Fig. 12에 나타내었으며 다른 전위에서도 비슷한 경향을 보인다. 그림에서 볼때 젤라틴의 농도가 증가할수록 전체과전압에서 용액저항에 의한 전압강하가 차지하는 비율이 급격히 감소함을 볼 수 있다.

3.4. 전착층의 표면 비교

젤라틴의 농도에 따른 구리전착층의 표면 구조는 Fig. 13에 나타나 있다. 젤라틴이 첨가됨으로써 결정입자의 크기가 작아지며 전착층이 더 치밀해짐을 알 수 있으며 이는 젤라틴의 흡착이 adion의 표면확산 과정을 방해함으로써, 기존의 생성되어 있는 결정입자의 크기를 증가시키는 대신에, 전극표면에서 adion의 농도를 증가시켜 핵생성 과정의 빈도수가 증가하여 상대적으로 작은 입자를 가진 치밀한 전착층을 형성하게 한다고 추측된다.

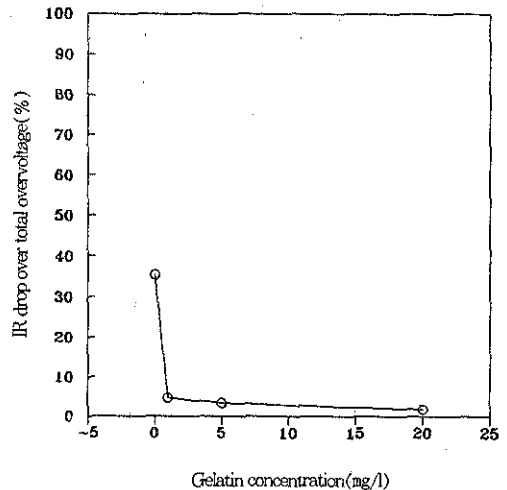


Fig. 12. The portion of iR drop to total overvoltage as a function of gelatine concentration at -0.05V.

3.5. 고찰

본 연구에서 사용한 임피던스 모델은 결정화 과정을 포함하지 않고 단지 전기화학적 변수만을 사용하였으므로 저주파수 부분의 특성은 전달계수 α<sub>1</sub>과 α<sub>2</sub>크기의 변화로만 설명하였다. Wiart<sup>13,23,24)</sup>

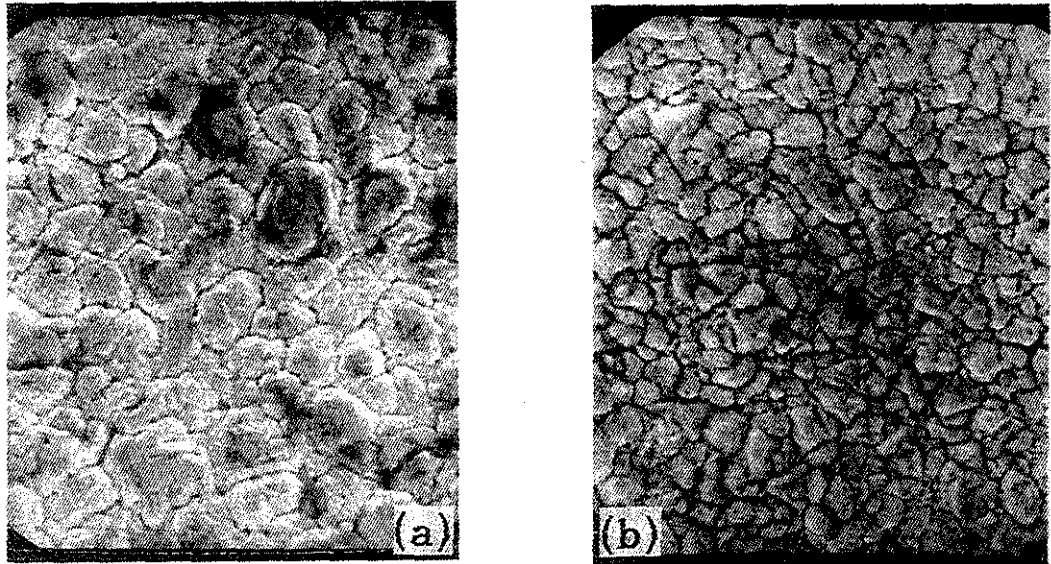


Fig. 13. SEM photographs of copper deposit surface obtained under the galvanostatic condition ( $i=10\text{mA}/\text{cm}^2$ , deposit time = 1 hour,  $T=40^\circ\text{C}$ ).  
 (a) without gelatine  
 (b) with gelatine 1mg/l

는 금속의 전착과정의 임피던스의 저주파수 특성을 금속이온의 방전과 격자내 배열(incorporation)이 동시에 일어나는 전극표면의 이완현상(relaxation process)으로 설명하고 저주파수 부분의 capacitive loop는 adion의 표면화산으로 인한 edge의 전파(propagation)로 인하여 나타나며, inductive loop는 edge의 전파를 방해하는 흡착물(inhibiting absorbates)의 느린 탈착현상과 2차원 핵생성 때문이라고 했다.

따라서 젤라틴이 없는 Fig. 3의 경우 저주파수 부분의 capacitive loop는 adion의 표면화산 때문인 것으로 생각되며, capacitive loop의 반경은 과전압에 관계없이 일정한 크기를 보여 주는 반면 전하이동저항은 과전압이 증가함에 따라 감소하는 사실로부터 율속단계는 표면화산을 포함한 결정화 과정이 아니라 전하이동반응임을 알 수 있고 구리의 첫번째 반응이 율속단계가 된다.

한편 젤라틴이 첨가된 Fig. 4, 5, 6의 경우, 낮은 과전압(전위 20mV, 0mV)에서 나타나는 inductive loop는 젤라틴의 흡착이 adion의 결정성장 위치로의 표면화산을 방해하여 전극표면에서 이 들끼리의 응집이 일어나 2차원 핵 생성을 유발시키

는 현상과 아울러 adion의 표면화산을 위한 젤라틴의 탈착이 일어나는 현상 때문으로 생각되며 이 inductive loop는 음극 과전압의 증가에 따라 크기가 작아 지다가 capacitive loop로 바뀌면서 과전압에 따른 크기 변화가 없어진다. 따라서 inductive loop가 나타나는 전위에서는 전하이동저항의 크기도 과전압에 따라 변하므로 이 전위에서는 전하이동저항과 결정화과정 모두가 전체 반응속도를 지배한다고 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 구리전착시 첨가제로서 젤라틴을 사용했을때의 영향을 교류임피던스 방법으로 조사한 결과는 다음과 같다.

1. 분극곡선으로부터 젤라틴은 같은 전위에서 전류 밀도를 급격히 감소 시키며 평형전위도 감소시킴을 알 수 있었다.
2. 실험으로부터 얻은 임피던스 결과와 임피던스 모델식을 수학적으로 근사시켜 유도한 계산식을 이용해 얻은 parameter를 사용하여 시물 레이 선한 결과가 잘 일치하였다.

3. 임피던스 값으로부터 젤라틴은 전하이동저항을 급격히 증가시키며 전기이중층의 캐패시턴스를 감소시킴을 알 수 있었다.
4. 젤라틴은 구리의 전착을 반경에 따른 균일성을 증가시킨다. 이는 젤라틴이 전하이동반응의 표면과전압을 증가시켜 전착층의 불균일성을 유발시키는 용액저항에 의한 전압강하가 전체과전압에서 차지하는 비중이 상대적으로 줄어들기 때문으로 판단된다.
5. 젤라틴은 구리의 결정입자를 미세화하게 한다. 젤라틴의 흡착으로 adion의 결정성장위치로의 표면확산은 방해로 받게되고 이로 인해 전극표면에서 adion의 농도증가를 가져오며 이들의 응집으로 2차원 핵생성의 빈도가 크게 되어 결정입자가 미세해진다고 생각된다.

## 후 기

본 연구는 1991년도 교육부 신소재 연구분야 학술연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. J.D. Reid and A.P. David : J. Electrochem. Soc., 134(1987) 103
2. D.R. Turner and G.R. Johnson : J. Electrochem. Soc., 109(1962) 798
3. K. Knuutila, O. Forson, and A. Pehkonen : The Electrorefining and Winning of Copper, Eds. J.E. Hoffmann, R.G. Baustista, V.A. Ettel, V. Kudryk and R.J. Wesely, TMSAIME, Warrendale, PA, (1987) 129
4. G. Troch, M. Degrez, and R. Winand : Electrochemistry in Mineral and Metal Processing, Eds. P.E. Richardson, S. Srinivasan and R. Woods, PV 84-10, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1984) 642
5. R. Winand, G. Troch, M. Degrez and P. Harlet : Application of Polarization Measurements in the Control of Metal Deposition, I.H. Warren(ed.), Elsevier, Amsterdam (1984) 133
6. R. Winand : *ibid.* (1984) 47
7. C.T. Wang and T.J. O'Keefe : Electrochemistry in Mineral and Metal Processing, Eds. P.E. Richardson, S. Srinivasan and R. Woods, PV 84-10, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, (1984) 655
8. B.F. Suarez and F.A. Olson : The Electrorefining and Winning of Copper, Eds. J.E. Hoffmann R.G. Baustista, V.A. Ettel, V. Kudryk and R.J. Wesely, TMSAIME, Warrendale, PA, (1987) 145
9. G. Fabricius and G. Sundholm : J. Appl. Electrochem., 15(1985) 797
10. I.R. Burrows, J. A. Harrison, and J. Thompson : J. Electroanal. Chem., 58(1975) 241
11. S.H. Glarum and J.H. Marshall : J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 968
12. E. Chassaing and R. Wiart : Electrochim. Acta, 29 (1984) 649
13. R. Wiart : *ibid.*, 35 (1990) 1587
14. G. Petzow : Metallographic Etching, ASM, Metals Park, Ohio (1977)
15. J.O'M Bockris: Trans. Symp. Electrode Processes, Ed, E. Yeager, John Wiley and Sons, Inc., New York, (1959) 161
16. J. O'M Bockris and M. Enyo : Faraday Soc. Trans., 58(1962) 1187
17. R. Levie : Electrochim. Acta., 10(1965) 113
18. S. Chander, J. Pang, and A. Bricenco : J. Electrochem. Soc., 137(1990) 3448
19. J.C. I. Puipe and F. Leaman(Ed.) : Theory and Practice of Pulse Plating, American Electroplaters and Surface Finishers Soc., Orlando, Florida,(1986)
20. J. Newman : Electroanalytical Chemistry, Vol. 6, A.J. Bard (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, (1973) 187

21. N. Ibl : Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol. 6, Plenum Press, New York, (1983) 239
22. 이철경, 손현준, 강탁 : 한국표면공학회지, 24 (3) (1991) 125
23. C. Cachet, I. Epelboin, M. Keddam and R. Wiart : J. Electroanal. Chem., 100(1979) 745
24. C. Cachet, C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, and R. Wiart : Electrochim. Acta, 28(1983) 899