

다공성 그물구조 음극을 이용한 구리 전착에 관한 연구 (I) - 전해질 중의 구리 이온 농도의 영향 -

이관희[†] · 이화영 · 정원용

한국과학기술연구원 금속공정연구센터
(2000년 4월 7일 접수 : 2000년 6월 22일 채택)

Electrodeposition of Copper on Porous Reticular Cathode (I) - Effect of Cupric Ion Concentration -

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

Metal Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, P.O.Box 131,
Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

(Received April 7, 2000 : Accepted June 22, 2000)

초 록

그물구조 다공성 금속을 황산과 황산구리 수용액을 전해질로 사용하여 전기화학적으로 제조하였으며, 이때 균질 전착에 영향을 미치는 구리이온 농도에 대해 살펴보았다. 전해질 중의 황산에 대한 구리이온의 농도비가 감소하면 전해질의 점성이 감소하여 전기전도도의 향상을 가지고 오며, 분극도(polarizability)의 상승을 유발시켜 균일 전류밀도 분포력(throwing power)을 향상시키는 효과를 나타내었다. 그물구조 다공성 금속을 제조하기 위한 최적의 조건은 한계 전류밀도와 균일 전류밀도 분포력을 고려하여 결정되어야 하며, 인가전류가 10 mA/cm²일 때 0.2 M CuSO₄·5H₂O + 0.5 H₂SO₄임을 확인하였다.

Abstract : The effect of cupric ion concentration on the throwing power has been studied in the electrodeposition of Cu on the porous reticular electrodes with the electrolytes of CuSO₄ and H₂SO₄. Sulfuric acid electrolytes with lower concentration of CuSO₄ improved throwing power in electrodeposition of copper not only due to higher cathodic polarizability but also due to higher conductivity of the electrolytes. The increase in conductivity of the electrolytes at low concentration of CuSO₄ could be also illustrated by the decrease in viscosity of the electrolytes. It was found that both the throwing power and the limiting current density should be taken into account in the electrodeposition of Cu on the reticular electrodes. According to the experimental results, the electrolyte of 0.2 M CuSO₄ and 0.5 M H₂SO₄ was found to be the most appropriate condition at the current density of 10 mA/cm².

Key words : Electrodeposition, Copper, Throwing power, Porous reticular cathode

1. 서 론

그물구조 다공성 금속은 일반적인 고상재료와는 달리 구조적인 특수성을 갖는다. 구성 물질이 3차원 네트워크를 구성하고 있으며, 내부 공공(pore)이 서로 연결된 개포구조(open cell structure)를 갖추고 있는데, 이로 인해 고유의 물리적 성질과 많은 기능을 가지고 있다. 셀룰라(cellular) 구조 특유의 기계적 성질을 이용하여 자동차나 항공기의 부품용 Al, Ti 합금 등의 강화재(reinforcement)¹⁾로의 사용이 보고되고 있으며, 높은 비표면적과 열전도 특성을 이용하여 탄소 연소기²⁾, 소형 방열판³⁾, 액체 열교환기^{3,4)} 그리고 열 엔진의 제너레이터 등에 대한 응용 분야 연구도 활발하게 진행되고 있다.

본 연구에서는 황산이 함유된 황산구리 산성 전해질을 이용하여 그물구조 다공성 구리를 전기화학적인 방법으로 제조하였다. 이 때 다공성 그물구조 전극에 나타나는 균일 전류밀도 분포력(throwing power)을 향상시켜 균질한 전극을 제조하는데 있어서 중요한 인자로 작용하는 구리이온 농도의 영향과 그 전기 화학적인 거동을 고찰하였다.

황산구리 산성 전해액을 사용한 구리 전착은 프린트 배선 기판 도금과 최근에 반도체 배선 재료로서 구리에 대한 관심이 집중되면서 많은 연구가 진행되어 왔다. Bernards⁵⁾ 등은 중형비가 10이 넘는 원통형 홀의 내벽에 전착된 구리 분포의 균일성에 대한 연구를 진행하여, 황산구리용액의 기본 성분인 CuSO₄와 H₂SO₄의 비율이 변화함에 따라 균일 전류밀도 분포력이 변화함을 밝혔다.

그러나 프린트 배선 기판이나 반도체 배선 재료와는 달리 그

[†]E-mail : kwanhyi@kist.re.kr

물구조 다공성 금속의 경우 공공이 무질서하게 배열되어 있어 전극 내부에서의 구리 분포에 대한 예측과 평가가 어렵기 때문에 여러 가지 조건에 따른 구리 전착 특성에 관한 연구는 거의 전무한 실정이다. 본 연구에서는 전해질 내의 황산의 농도를 일정하게 유지하고 구리 이온의 농도를 변화시킴으로써 전해질 조건에 따른 그물구조 다공성 전극 내에서의 균일 전류밀도 분포력(throwing power)의 향상과 실제 구리 이온의 균일 전착에 대해 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 동전위 음극 분극 시험

동전위 음극 분극 시험은 용액 중의 H_2SO_4 의 양을 0.5 M로 고정하고 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 의 양을 200, 100, 50, 30, 10 g/L로 변화시키면서 각각 첨가한 수용액에서 실시하였다. 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 분포(primary current distribution)가 일정하도록 셀을 디자인하여 사용하였다. 동전위 분극의 분극구간은 개회회전위(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.

2.2. Hull cell 시험

여러 가지 Hull cell 중 267 mL 표준 Hull cell을 이용하여 시험이 실시되었으며 시험편인 음극은 0.8 mm 두께의 316 스테인레스강을 연마하여 평탄하게 한 것을 사용하였고 양극은 두께 1 mm의 구리판을 표면의 산화층을 제거한 후 사용하였다. 인가해준 전류는 1 A/dm²였고, 총 전착 시간은 10 시간이었다. 동전위 음극 분극 시험과 동일하게 전해질은 H_2SO_4 의 양을 50 g/L로 고정하고 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 의 양을 200, 100, 50, 30 g/L로 변화시키면서 각각 첨가한 수용액에서 실시하였다. 단, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 의 양이 10 g/L인 용액의 경우에는 동전위 음극 분극 시험 결과 한계 전류밀도가 10 mA/cm²보다 적은 값이었으며, 실제로 너무 느린 전착 속도 때문에 실효성이 적다고 판단되어 Hull cell 시험에서 제외하였다.

2.3. 다공성 그물구조 전극을 이용한 전착 시험

동전위 음극 분극 시험과 Hull cell 시험을 통해 용액 중의

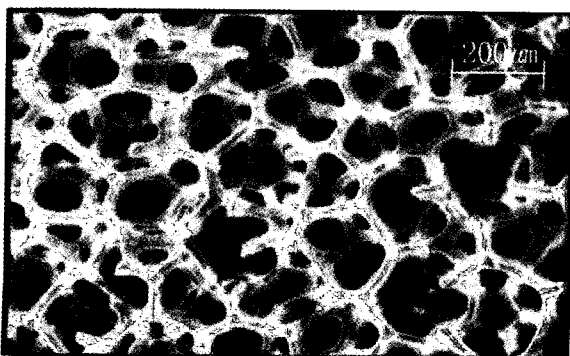


Fig. 1. Optical image of porous reticular electrode.

Cu^{2+} 이온이 음극의 throwing power에 미치는 영향을 확인한 후 동일한 용액 조건 하에서 Fig. 1에서 보는 바와 같은 실제 다공성 그물구조 전극을 사용하여 전착을 하였다. 공공(pore)이 무질서하게 분포되어 서로 연결되어 있는 음극에서 실제로 균일한 전착을 할 수 있는지 정량화하기 위해 두께 2 mm의 그물구조 전극을 원하는 양만큼 적층하여 전착할 수 있는 홀더를 제작하여 사용하였고, 양극으로는 Hull cell 시험이나 동전위 음극 분극 시험에서와 동일하게 표면을 연마한 무산소 동판을 사용하여 양극과 음극의 거리를 항상 30 mm로 유지한 상태에서 전착하였다. 음극으로 사용한 다공성 그물구조 전극은 공공의 평균 직경이 560 μm 인 전극이었으며, 적층된 개별적인 전극들의 질량을 전착되기 전과 전착된 후에 각각 측정하여 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 동전위 음극 분극 시험의 결과로서 전류밀도의 로그값에 대한 전위값의 변화를 나타내었다. 용액 중 황산의 농도를 0.5 M로 일정하게 유지하고 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 의 양을 200(0.8 M), 100(0.4 M), 50(0.2 M), 30(0.12 M), 10(0.04 M) g/L로 변화시켰다. 용액 중 구리 이온의 농도가 변화되어도 구리 전극의 전류밀도의 로그값에 대한 전위의 변화는 주어진 전류밀도 구간에서 공통적으로 Tafel 거동을 하는 것을 Fig. 2를 통해 확인할 수 있으며 활성화분극이 지배적임을 알 수 있다. 또한 구리 이온의 농도에 따라 구리 전극은 각기 다른 분극도(polarizability)를 보였다. 분극도는 전류밀도에 대한 전위의 변화 속도 즉 Fig. 2에서 각 직선의 기울기(Tafel 기울기)를 의미하는데 구리 이온의 농도가 감소할수록 분극도가 증가하는 경향을 보였다.

일반적으로 분극도가 클수록 균일 전류밀도 분포력(throwing power)은 향상된다. 이러한 경향은 분극도가 증가하면 음극 표면에서의 전류밀도 분포(current density distribution)가 초기 전류밀도 분포(primary current density distribution)에서 2차 전류밀도 분포(secondary current density distribution)로 이동함을 의미하기 때문이다. 따라서 전해질 내의 황산의 농도가 고정되었을 때 구리 이온의 농도를 감소시키면 분극도가 증가하기 때문에 균일 전류밀도 분포력을 향상시킬 수 있음을 동전위 음극 분극 시험을 통해 예상할 수 있다.

구리 이온의 농도가 높을 때는 분극 곡선은 아래의 식 (1)을 의해 근사될 수 있다.⁶⁾

$$i = i_0 \{ \exp(\alpha f \eta) - \exp[-(1 - \alpha) f \eta] \} \quad (1)$$

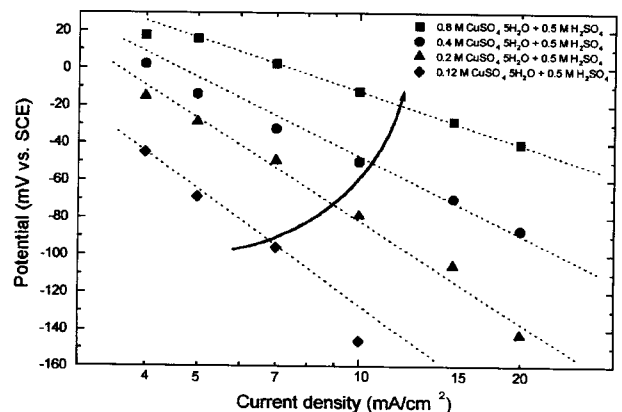


Fig. 2. Effect of cupric ion concentration on Tafel slope.

식 (1)에서 i_o , α 는 각각 교환전류밀도와 symmetry factor를 나타내며, $f = nF/RT$ 이다.

구리 이온의 농도가 낮아지면 용액의 유효저항(effective resistance)의 증가에 의해 Tafel 영역을 관찰하기 힘들며 한계 전류밀도의 저하를 동반하는게 일반적이다. 한계 전류밀도와 용액 중 이온 농도의 관계는 아래의 식 (2)에서 확인할 수 있다.⁷⁾ 또한 이때의 분극 곡선은 음극 표면에서의 한계 전류밀도를 고려하여 식 (3)에 의해 근사될 수 있다.

$$i_L = \frac{DnFC_B}{\delta} \quad (2)$$

$$i = i_o \left\{ \left(\frac{C}{C_o} \right) \exp(\alpha f \eta) - \exp[(1-\alpha) f \eta] \right\}$$

$$= \frac{i_o \{ \exp(\alpha f \eta) - \exp[(1-\alpha) f \eta] \}}{1 + (i_o/i_L) \exp(\alpha f \eta)} \quad (3)$$

Table 1은 동전위 음극분극 시험을 통해 Fig. 2보다 더 넓은 전위 영역까지 주사하여 얻은 확산한계 전류밀도의 실험치이다. 구리의 전착이 진행되면서 처음에는 Fig. 2와 같이 활성화분극의 영향으로 선형 분극이 관찰되고, 이러한 Tafel 구역을 지나면 전극 표면의 농도가 0에 가까워지면서 농도분극이 발생하게 되어 전류밀도의 증가는 거의 없는 상태, 즉 확산한계 전류밀도에 도달하게 되며, 이러한 경향은 구리 이온 농도에 무관하게 관찰되고 있다. 단지 0.8 M 전해질의 경우 측정된 100 mA/cm²의 전류밀도 범위 안에서 한계 전류밀도가 관찰되지 않았다. Table 1에서 알 수 있는 것처럼 한계 전류밀도의 크기는 용액 중의 구리 이온 농도가 증가함에 따라 크게 나타나고 Tafel 구역도 광범위해짐을 관찰할 수 있다. 따라서 구리 이온 농도가 낮아지면 분극도의 증가로 인해 균일 전류밀도 분포력(throwing

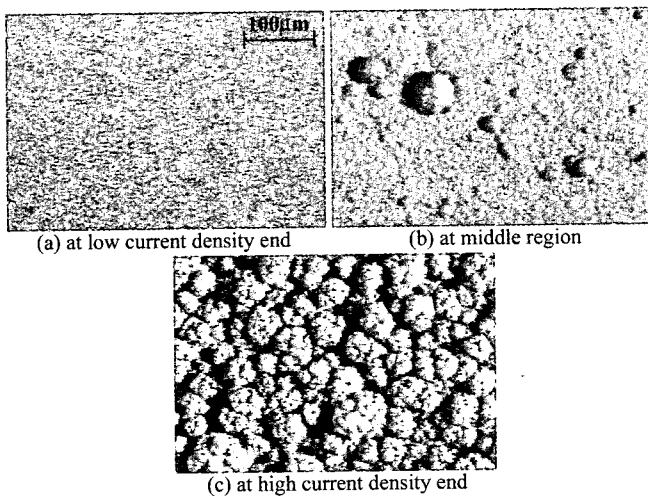


Fig. 3. Effect of current density distribution on the electrodeposition on Hull cell electrode panel

Table 1. Influence of cupric ion concentration on limiting current density

| Cupric ion concentration (M) | 0.04 | 0.12 | 0.2 | 0.4 | 0.8 |
|---|------|------|-----|-----|-----|
| Diffusion Limiting Current Density (A/dm ²) | 0.32 | 1.5 | 2.8 | 6.5 | - |

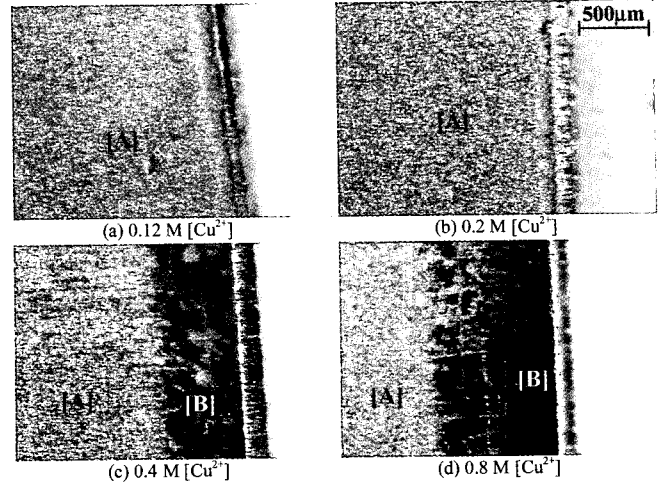


Fig. 4. Optical images at high current density end of Hull cell electrode panel ($i = 10 \text{ mA/cm}^2$, 10 hours)

power)의 향상을 기대할 수 있지만 이에 따른 한계 전류밀도의 감소로 인하여 인가할 수 있는 전류밀도가 감소하여 고속 도금에 불리해짐을 알 수 있다. 일반적인 광택 황산구리 도금액에서 수행되는 구리도금의 평균 음극전류밀도가 2~6 mA/cm² 임을 감안하면 인가할 수 있는 전류밀도가 5 mA/cm² 이하가 되면 너무 느린 속도로 인하여 산업적인 가치가 감소한다고 할 수 있다.⁸⁾

동전위 음극 분극 시험에서의 동일한 용액 조건 하에서 실시한 Hull cell 시험에서는 초기 전류밀도 분포에 의해 전류밀도가 집중되는 전극의 고전류밀도 쪽 끝단에서 저전류밀도 쪽으로 거리에 따른 도금층의 두께 분포와 표면 형상을 조사하여, 용액 조성이 바뀌므로써 2차 전류밀도 분포에 의한 실제 균일 전류밀도 분포력의 향상 여부에 대해 살펴보았다. Fig. 4는 0.2 M의 구리 농도를 가진 용액에서 10 mA/cm² 전류밀도로 총 10 시간 동안 전착하고 난 후 Hull cell의 음극으로 사용된 STS316 전극판에 구리가 전착된 모습이다. 고전류밀도 부분과 저전류밀도 부분 그리고 중간 부분의 모습인데, 저전류밀도 부분은 대체로 작은 입자의 고른 전착 상태를 보이며 전류밀도가 증가함에 따라 (b)에서 관찰되는 것과 같은 작은 돌기들이 자라기 시작하고 고전류밀도 부분은 전착이 진행됨에 따라 농도분극이 발생하고 전착상태도 거칠어져서 (c)와 같은 상태가 된다. 이러한 경향은 구리 이온 농도가 변해도 정도의 차이가 있을 뿐 공통적으로 관찰되는데 고전류밀도 부분에서의 거친 전착은 상대적으로 구리 이온의 농도가 작을수록 심해지며 0.12 M의 경우 전극면적의 1/2 정도가 이러한 거친 전착을 보이고 저전류밀도 부분에서도 상당한 돌기가 관찰되었다.

Fig. 5는 Hull cell 시험 후에 저전류밀도 쪽의 전극의 끝단에서의 구리의 전착상태를 보여주고 있다. [A]는 전착된 구리의 표면조직이며, [B]는 구리가 전착되지 못하고 외부로 노출된 STS316 전극의 표면이다. 구리 이온의 농도가 0.12 M인 경우와 0.2 M인 경우에는 저전류밀도 쪽의 끝단까지도 완전히 도금된 형상을 나타내지만, 농도가 0.4 M이 되면 상대적으로 고전류밀도 쪽에 전착이 집중되고 저전류밀도 쪽에서는 도금이 되지 않아서 전극으로 사용된 316스테인레스강의 표면이 노출되어 있는 것을 발견할 수 있다. 0.8 M이 되면 더욱 노출되는 면적이 증가함을 확인할 수 있다. 구리 이온의 농도 변화에 따른 이러한 경향은 Fig. 6에 나타나 있는 Hull cell에서의 도금층 두께 측정에서도 확인할 수 있다. 0.12 M의 경우 많은 돌기가

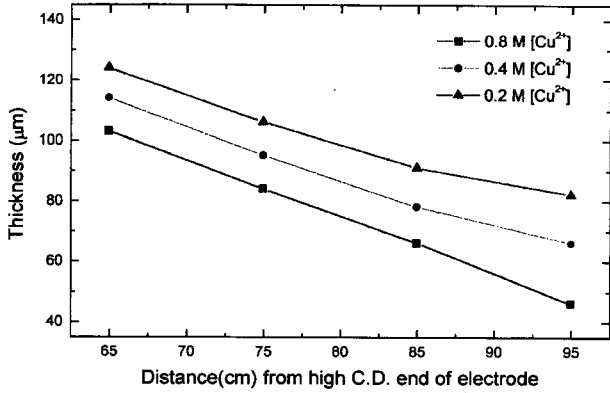


Fig. 5. Effect of cupric ion concentration on the copper distribution on a Hull cell electrode panel ($i = 10 \text{ mA/cm}^2$, 10 hours)

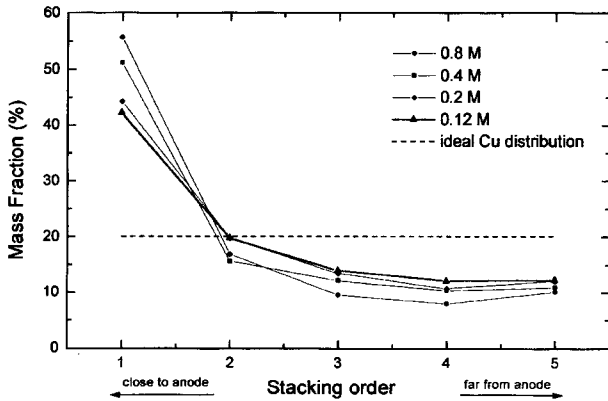


Fig. 6. Influence of cupric ion concentration on copper distribution on plates of porous reticular cathode. ($i = 5 \text{ mA/cm}^2$)

생성되어 정확한 도금층 두께 측정에 어려움이 있어서 측정에서 제외하였다. 동일한 전류밀도로 동일한 시간 동안 도금되었기 때문에 전체 도금량은 거의 동일하며 도금 효율의 차이를 감안하더라도 저전류밀도 부분에서 구리 이온의 농도가 감소할수록 상대적으로 도금층의 두께가 두꺼워짐을 확인할 수 있다. 이것은 분극 곡선에서 나타나는 분극도의 증가가 실제 전착에서도 도금층의 두께를 고르게 하는 효과를 수반할 수 있음을 보여준다. 그러나 분극도를 증가시키기 위해 지나치게 구리 농도를 감소시키면 거친 도금층이 생성되고 한계 전류밀도가 감소하여 고속도금이 불가능해진다.

폴리머 표면에 무전해 구리 도금을 통해 도전성을 부여한 실제 다공성 그물구조 전극을 이용하여 전착할 때 전극의 내부와 외부에서 균일하게 도금되는지를 확인하기 위하여 전극을 $40 \times 40 \times 2 \text{ mm}$ 크기의 판으로 자른 다음 5장을 겹쳐서 음극으로 사용하였다. 양극은 1 mm 두께의 무산소 동판을 이용하였으며 양극과 첫 번째 음극 판 사이의 거리는 항상 30 mm 떨어져 있도록 전극이 디자인되었다. 양극과 가장 가까운 표면에서 다공성 그물구조 전극의 내부로 가면서 전착된 구리의 분포를 측정함으로써 동전위 음극 분극 시험이나 Hull cell 시험에서 나온 결과가 실제 다공성 그물구조 전극에도 적용될 수 있는지 확인하였다. 전극에 전착된 구리 분포를 정량화하기 위해 다음과 같은 방법을 사용하였다. 음극 전체에 입혀진 질량을 측정된 후 음극을 구성하고 있는 5장의 각 전극에 입혀진 질량을 측정하여 전체 질량 중 각 전극에 입혀진 질량의 비율을 %로 나타내었다. 아래의 식 (4)에 의해 나타내어지는데, n 는 양극에 가까운

Table 2. Influence of cupric ion concentration on copper distribution on plates of porous reticular cathode. (current density $i = 5 \text{ mA/cm}^2$)

| Stack Order | Mass fraction (%) | Cupric ion concentration (M) | | | | |
|--------------------------------|-------------------|------------------------------|------|------|------|------|
| | | 0.04 | 0.12 | 0.2 | 0.4 | 0.8 |
| 1 | P_1 | - | 42.2 | 44.2 | 51.1 | 55.6 |
| 2 | | - | 19.7 | 19.7 | 15.6 | 16.8 |
| 3 | | - | 13.9 | 13.4 | 12.1 | 10.1 |
| 4 | | - | 12.2 | 12.0 | 10.9 | 9.5 |
| 5 | P_5 | - | 12.0 | 10.7 | 10.3 | 8.0 |
| Current Density Efficiency (%) | | 52.1 | 97.9 | 96.8 | 98.3 | 97.5 |

순서대로 적층된 시편의 번호이며, m_i , P_i 는 각각 i 번째 시편에 전착된 질량, 전체 도금량 중 i 번째 시편이 차지하는 비율을 나타낸다.

$$P_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^n m_i} \times 100 (\%) \quad (4)$$

식 (4)를 이용하여 구리 분포를 나타낼 경우 가장 이상적인 전착 분포 상태는 $P_1 \sim P_5$ 가 모두 20%인 경우이며, 초기 전류밀도 분포에 의해 P_1 에 전류밀도가 집중되게 되므로 P_1 의 값이 작고, P_2 이하의 값이 클수록 균일 전류밀도 분포력(throwing power)이 향상되었다고 할 수 있다. Table 2에 구리 이온 농도의 변화에 따른 구리 분포를 식 (4)에 의해 계산한 결과를 나타내었다. 전술한 바와 같이 P_1 이 양극에 가장 가깝게, P_5 가 가장 멀리 배치되었으며, 전류밀도효율은 패러데이 법칙에 의하여 구해진 이론상의 구리 질량에 대한 실제 전착된 구리의 질량비의 %값이다.

Table 2에서 알 수 있는 것처럼 용액 중의 황산의 농도가 0.5 M로 유지되고, 구리이온의 농도가 감소하면 0.12 M까지는 전착된 구리의 질량 분포는 더욱 균일하게 된다. 실험하기 전 적층된 5장의 전극의 P_i 값은 $20 \pm 0.4\%$ 로 조절되었으나 5 mA/cm^2 으로 5시간 전착을 실시한 후 0.8 M 용액에서는 첫 장에 전체 질량의 55.6%가 집중되었고, 0.12 M에서는 42.2%로 그 비율이 농도에 따라 점차 감소하고 있음을 확인할 수 있다. 또한 농도가 감소하면서 P_1 에 집중되는 현상은 감소하고 $P_2 \sim P_5$ 의 값이 증가하면서 전체적인 구리 분포의 균일도가 상승하였다. 그러나 0.04 M이 되면 질량 분포는 오히려 불균일하게 나타나는 데, 이것은 인가된 전류밀도가 5 mA/cm^2 에 비해 Table 1에서 알 수 있듯이 0.04 M 용액에서의 한계 전류밀도는 3.2 mA/cm^2 으로 오히려 인가된 전류밀도보다 작기 때문에 수소 환원 반응 같은 부가적인 반응이 발생하기 때문이다. Table 2의 전류밀도 효율에서 보듯이 수소 환원 반응이 발생하면서 전류밀도효율이 52.1%로 다른 용액에서의 전류밀도효율(96.8~98.3%)에 비해 급격히 떨어지는 현상이 관찰되었으며, 치밀한 도금층이 생성되지 못했다. 전착 중의 수소발생은 다공성 그물구조 전극의 경우 특히 심각한 문제를 초래하는데, 발생된 수소기체가 내부 공공(pore)에 트랩되어 외부로 배출되지 못하면 전착이 이루어지지 못하고 전체적으로 매우 불균일하게 전착된다. 실제로 0.04 M 용액에서 실험결과, 도금층이 치밀하지 못하여 수세과정에서 도금층이 벗겨지고 부스러지기 때문에 정확한 P_i 값은 측정할 수 없었으며 P_1 에서 P_5 의 사이에 급속 분포가 균일하지 못함은 물론이고, 날개의 전극 한 장에서도 부분적으로 전착이 집중되는

Table 3. Influence of cupric ion concentration on electrical conductivity.

| Cupric ion concentration (M) | 0.04 | 0.12 | 0.2 | 0.4 | 0.8 |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Electrical conductivity (mS/cm) | 163.4 | 156.3 | 153.4 | 148.0 | 138.5 |

현상이 겉보기에도 확연히 관찰되었다. 따라서 다공성 그물구조 전극의 전착에서는 한계 전류밀도를 넘지 않는 범위 내에서 전류밀도를 제어하는 것이 특히 중요하다.

구리 이온의 농도가 낮을수록 전착된 구리의 분포가 균일해지는 Fig. 2에서 보여지는 분극도의 증가뿐만 아니라 전해질의 전기전도도의 변화에도 기인할 수 있다. Table 3에는 본 연구에 사용된 전해질의 전기전도도를 측정된 결과이다. 전기전도도의 측정은 Jenway사의 conductivity meter를 이용하여 측정하였으며 Table 2의 값은 온도에 대해 보정을 마친 값이다. Table 3에서 보면 황산의 농도가 0.5 M로 일정하게 유지되면 용액의 전기전도도는 구리이온의 농도에 반비례하여 0.04 M일 때 163.4 mS/cm에서 0.8 M일 때 138.5 mS/cm까지 규칙적으로 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 황산구리 용질의 증가에 따른 용액의 점성도가 증가하는 현상에 의한 것으로 사료된다.

4. 결 론

다공성 그물구조 전극을 음극으로 사용한 전착실험에서 전해질 중의 구리 이온 농도를 변화시키며 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 동전위 음극분극 시험에서 구리 전극은 Tafel 거동을 보였으며, 구리 이온 농도가 감소함에 따라 Tafel 기울기가 증가하였다. 이것은 전류밀도변화에 대한 전위의 변화 속도 즉 분극도 (polarizability)가 증가하였음을 의미하며, 분극도의 증가는 균일 전류밀도 분포력의 향상을 예측하게 해준다.

2. Hull cell 시험을 통하여 동전위음극분극에서 나타나는 분극도의 증가가 실제 전착에서 저전류밀도부의 균일한 전착을 유도하며 이는 도금층의 두께측정과 현미경 사진을 통해 확인되었다.

3. 다공성 그물구조 전극을 음극으로 이용한 실제 전착실험에서도 구리 이온 농가 감소함에 따라 더욱 균일한 구리 분포를 보였다. 그러나 한계 전류밀도를 초과한 인가전류에 대해서는 오히려 불균일해지는 것을 관찰하였다.

4. 전해질 중의 황산에 대한 구리 이온의 농도비가 감소하면서 발생하는 균일 전류밀도 분포력의 향상은 분극도의 증가뿐 아니라 전해질의 점성이 감소하여 발생하는 전기전도도의 향상에도 기인한다.

5. 다공성 그물구조 전극을 제조하기 위해서는 한계 전류밀도 이내의 전류밀도와 전해질중의 구리이온 농도가 중요한 역할을 하며, 인가된 전류밀도가 10 mA/cm²일 때는 0.2 M, 5 mA/cm²일 때는 0.12 M 수용액에서 최적의 균일 전류밀도 분포력 (throwing power)을 나타내었다.

참고문헌

1. S. H. Lee, S. H. Choo and M. H. Rhee, *Metall. Trans. A*, **28**, 2773 (1997)
2. C. L. Tien and K. Vafai, *Adv. Appl. Mech.*, **27**, 225 (1990)
3. B. V. Antohe, J. L. Lage, D. C. Price and R. M. Weber, *Int. J. Heat Fluid Flow*, **17**, 594 (1996)
4. M. Kaviany, *Int. J. Heat Mass Transfer*, **28**, 851 (1985)
5. R. F. Bernards, G. Fisher and W. Sonnenberg, "Electroplating composition and process", US Patent 5068013 (1991)
6. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", John Wiley & Sons, New York **96**, 86 (1980)
7. M. G. Fontana, "Corrosion Engineering", 3rd ed., 454, McGraw-Hill (1986)
8. 일본직업훈련연구원, "도금기술", 세화, 171 (1991)