[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 14, No. 3 (2004)

왕복패들이 패턴화된 음극의 전착균일성에 미치는 영향

오영주† · 정순효
한국과학기술연구원 금속공정연구센터

Effect of a Reciprocating Paddle on the Electrodeposit Uniformity of Patterned Cathodes

Young-joo Oh† and Soon-hyo Chung
Metals Processing Research Center, Korea Institute of Science and Technology, P. O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

(2003년 1월 13일 받음, 2004년 3월 2일 최종수정본 받음)

Abstract A numerical simulation based on the finite element method is used to investigate the effect of a reciprocal paddle on the uniformity of deposition rates at a patterned electrode. The calculated deposition rates agreed well with the measured values. The influences of the paddle velocity, the gap between cathodes and paddles, anode size and the distance between the anode and cathode have been studied. The optimum conditions on the paddle and geometric factors for electrodeposit uniformity could be obtained.

Key words Finite element method, Electrodeposition, Uniformity of current distribution, Reciprocal paddle

1. 서 론

브라운관은 고정밀화, 대화면화 및 평면화 등의 기술혁신으로 현재에도 고성능화가 진행되고 있지만 이미 수년전부터 박형, 경량, 저소비전력 등의 면에서 이점을 가진Flat Panel Display(FPD)가 급속한 기술혁신을 배경으로 브라운관의 위치를 위협하고 있다.[1] Plasma Display Panel(PDP)의 경우 현재 주로 프린팅법을 사용하여 금속전극을 형성하고 있으나[2] 차세대의 대화면 및 고정밀 화면에서는 더욱 길고 좁아진 폭을 가지는 금속전극이 요구되고 있다. 왜냐하면, 프린팅법에 의한 전극은 폭이 약 50 μm로 제한되고, 재료인 은 페이스트(silver paste)가 고가이며 유기물을 포함하므로 전극의 전기전도도 측면에서 제약을 가지고 있기 때문이다. 따라서 포토리소법에 의한 패턴방식과 전착법이 결합된 금속전극의 형성방법이 제시되고 있다.[3]

전착법에 의하여 금속막을 형성하는 방법은 이미 산업적으로 전기, 전자부품제조를 포함한 넓은 영역에서 사용되고 있다. 이때는 빠른 도금속도 이외에도 금속의 균일전착성이 함께 요구되나, 이 두 가지는 근본적으로 상반되는 성질이다. 본 연구는 전착법으로 큰 면적의 PDP용 금속전극 도금두께를 균일하게 형성시키기 위하여 사용된 왕복패들 시스템[4]의 수치모델의 해석결과이다. 패턴화된 7인치 크기의 PDP 버스전극용 음극에 실제 전착한 구리전극 두께의 실측치를 계산결과와 비교하여 모델해석의 유효성을 확인하였다. 또한 패들의 왕복속도, 음극과의 거리, 양극의 크기 및 극간 거리 등을 변수로 하여 일정한 인가전류하에서 전착균일화의 최적 조건을 조사하였다.

†E-Mail : oyj@kist.re.kr

2. 실험 방법

음극판은 200 mm(L) × 120 mm(W) × 2 mm(t)의 유리판에 1 μm 두께의 티타늄을 코팅하여 전도성을 부여한 후, 필름형태의 포토레지스트(코오롱사 제품, 모델번호 KG5100, 두께 15 μm)로 코팅한 후 마스크 노광, 현상과정을 통하여 패턴화되었다. 음극판에서 전기도금될 전극부위 및 전극과 전기입력부와의 연결부위 그리고 전극의 상하 0.4 cm 떨어진 곳에 존재하는 보조전극의 폭은 각각 50 μm, 300 μm 및 1 cm이었고, 유효면적분율(도금이 가능한 면적/전체면적)은 각각 0.15, 0.5 및 1.0이었다. 전착시 가장자리 효과(edge effect)를 완화시키는 방법으로 보조전극을 부착하지만 전극의 좌우부분은 실제 전력부하시 사용되는 코넥터 부분이 보조전극의 역할을 하고 있으므로 보조전극을 설치하지 않고 전극의 상하부분만 설치하였다. Fig. 1은 본 연구에서 사용된 실험장치의 개략도이다. 도금조는 내부길이가 50 cm, 내부폭이 40cm 그리고 높이는 60 cm가 되도록 아크릴재질로 제작되었다. 99.9% 동판으로 이루어진 양극은 음극지지대에 평행하게 위치하면서 극간 거리를 변화시킬 수 있도록 구성되어 있다. 패들의 움직임에 따라 움직이는 유체가 도금조의 내벽에 충돌하여 발생하는 파동을 최소화하

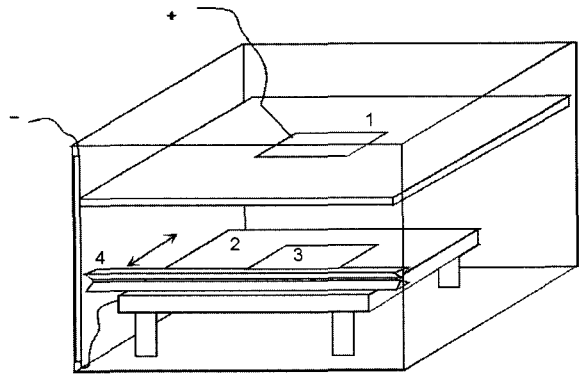


Fig. 1. A schematic drawing of the apparatus. 1.anode, 2.cathode plate, 3.cathode, 4.paddle.

면서 패들의 하부로 흐르게 되도록 음극은 도금조 내부 하면으로부터 30 cm 위에 존재하는 음극지지대의 상부에 위치한다. 도금액의 교반을 위해서 Fig. 1에 보이는 바와 같이 단면이 삼각형태인 패들을 상하로 2개를 사용하였으며, 구동모터에 의해 직선·왕복운동이 가능하였다. 도금액은 황산동욕($CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 200 g/L)이 사용되었으며, 모든 실험은 25°C에서 Potentiostat/Galvanostat (Perkin Elmer사 제품, 263A)를 사용하여 수행되었다. 패턴화된 도금층의 두께는 3차원 표면분석기(3 Dimensional Surface Profiling System, SNU Precision 사 제품)를 사용하여 측정하였다.

3. 수치해석방법

도금조의 양극과 음극간 영역에서 도금조 길이 및 폭 방향은 대칭이므로 Fig. 2에 보인 바와 같이 그 1/4 영역을 계산영역으로 하였다.

3.1. 이론 모델

Mehdizadeh 등[5-7]은 보조전극을 사용한 전착 시스템에 대한 수치 모델 해석을 통하여 전착 균일성 향상가능성을 검토하였고, 보조전극의 크기 및 위치, 전극 패터닝 (patterning)과 물질전달이 음극 전류분포에 미치는 영향을 검토하였다. 본 연구에서는 보조전극, 전극 패터닝, 물질전달을 고려한 Mehdizadeh 등[7]의 모델을 사용하여 음극 전류 분포를 해석하였다.

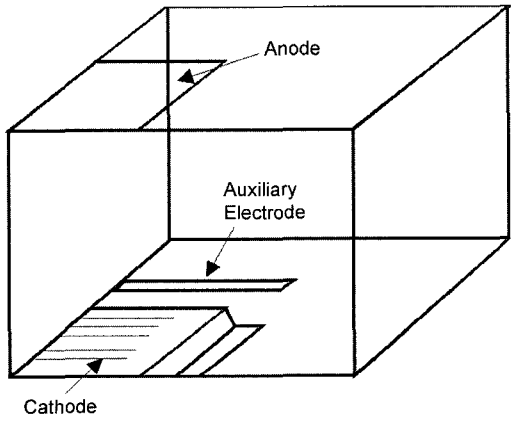


Fig. 2. A computational domain.

3.1.1 지배방정식

전해조내 전위 ψ의 분포는 전류 J와 전위구배와의 관계식

$$J = -\kappa \nabla \psi \tag{1}$$

과 전류연속식

$$\nabla \cdot J = 0 \tag{2}$$

에서 얻어지는 Laplace 방정식으로 기술된다.

$$\nabla \cdot (\kappa \nabla \psi) = 0 \tag{3}$$

여기서 κ는 전해질의 전기전도도이다.

3.1.2. 경계조건

가) 비전도성 표면 및 대칭면을 따라 전위의 표면수직구배는 0이다.

$$\delta\psi/\delta n = 0 \text{ (비전도성 표면)} \tag{4}$$

나) 양극표면을 따른 전위는 양극에 인가된 전위와 같다.

$$\psi = \psi_a \text{ (양극)} \tag{5}$$

다) 음극표면에서의 전위ψ에 대한 경계조건

음극표면전위는 음극전위ψ_c에 표면과전압η_s과 농도과전압η_c을 포함하도록 수정된다.

$$\psi = \psi_c - \eta_s - \eta_c \text{ (음극)} \tag{6}$$

농도과전압은 다음 식 (8)으로 주어진다.

$$\eta_c = -(RT/nF)\ \ln(c_s/c_b) \tag{7}$$

여기서 R, T, n, F, c_b, c_s는 각각 가스 상수, 절대온도, 방전하는 이온당 이동하는 전자수, Faraday 상수, 반응종의 벌크(bulk) 용액 중 농도 및 전극표면농도이다. 전극 표면에서 반응하는 이온의 고갈은 국부전류밀도 i의 한계전류밀도 i_L에 대한 비율과 관계된다.[9]

$$c_s/c_b = 1 - i/i_L \tag{8}$$

전극배선이 패턴화된 음극에서 실제의 전착면적비율(유효면적비율)을 a라고 하면 국부전류밀도는 다음 식으로 주어진다.

$$i = -(\kappa\delta\psi/\delta n)/a \quad (9)$$

그리고 한계전류밀도는 다음식으로 구해진다.

$$i_L = nF\ k\ c_b = nF\ D\ c_b/\delta \quad (10)$$

여기서 k, D, δ는 물질전달계수, 전착 금속 이온의 확산계수, 겉보기 확산층 두께이다. 패들로 교반되는 전해조에서 물질전달계수는 Rice 등[10]이 구한 상관관계식으로부터 구할 수 있다.

$$Sh = 0.039\ Re^{0.8}Sc^{1/3} \quad (11)$$

$$Sh = kL/D,\ Re = UL/\nu,\ Sc = \nu/D \quad (12)$$

여기서 Sh, Re, Sc는 각각 Sherwood 수, Reynolds 수, Schmidt 수이고, L, U, ν는 각각 음극표면상 패들 높이, 패들 속도, 유체의 동점성계수이다.

표면과전압(η_s)은 Tafel의 전극속도론 식에 따라서 국부전류밀도(i)에 의존한다.[11]

$$\eta s = -(RT/\alpha_c\ n\ F)\ \ln(i/i_0) \quad (13)$$

여기서 α_c, i_0는 각각 음극전달계수 및 교환전류밀도이다. 교환전류밀도는 농도에 의존한다.[11]

$$i_0 = i_{0b}\ (c_s/c_b)^{\gamma} \quad (14)$$

여기서 i_{0b}, γ는 각각 bulk 금속 이온농도에서 i0의 값 및 상수이다.

라) 보조전극표면에서의 전위ψ에 대한 경계조건

보조전극표면전위는 음극표면전위와 마찬가지로 보조전극전위(ψ_{aux})에 표면과전압(η_s)과 농도과전압(η_c)을 포함하도록 수정된다.

$$\psi = \psi_{aux} - \eta_s - \eta_c \ (\text{보조전극}) \quad (15)$$

보조전극표면의 표면과전압과 농도과전압은 상기한 (7)-(14)식으로 계산된다.

3.2. 계산방법

유한요소법을 사용하여 Laplace 방정식을 이산화하였다. 음극 및 보조전극의 표면과전압과 농도과전압은 다음과 같이 반복계산을 통해 결정하였다. 먼저 과전압을 0으로 두고 Laplace 방정식 (3)을 푼 다음 (9)식에 의해 국부전류밀도를 구한다. (10)-(12)로 구한 한계전류밀도치를 사용하여 식 (8)을 사용하여 표면농도를 계산한다. 식 (7)로 농도과전압을 구하고, 식 (13),(14)로 표면과전압을 구한다. 이전의 과전압치와 계산된 과전압치로부터 부족완화(underrelaxation) 법에 의해 과전압치를 식 (16)으로 구하고 이를 사용하여 Laplace 방정식(3)을 푸는 과정을 반복하여 수렴해를 얻는다.

$$(\eta_s + \eta_c)_{new} = \beta\ (\eta_s + \eta_c)_{calc} + (1 - \beta)(\eta_s + \eta_c)_{old} \quad (16)$$

여기서 β는 부족완화인자(underrelaxation factor)이다.

도금층 두께의 불균일도에 대한 지표로서 식 (17)로 정의된 전류밀도의 평균전류밀도에서의 자승평방근 편차(σ)가 사용된다. 여기서 S는 면적을 의미한다.

$$\sigma^2 = \frac{1}{S}\int_S \left(\frac{i_c - \bar{i}_c}{\bar{i}_c}\right)^2 dS \quad (17)$$

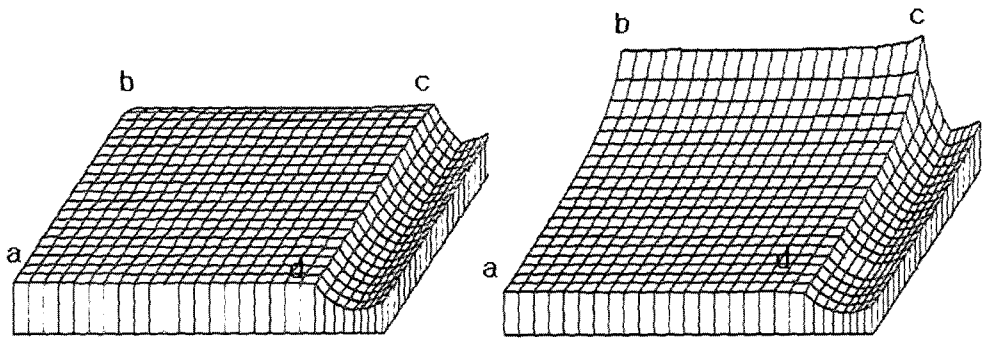
별다른 언급이 없는 한 본 계산에 사용된 기본 조건은 Table 1과 같다.

4. 결과 및 고찰

Table 1의 기본조건에서 15분간 전착실험을 한 후 도금두께의 실측치와 계산치를 Fig. 3(a)에 보였다. 전술하였듯이 패턴화된 음극의 1/4면(우상부면)만을 나타내었다. 즉, Fig. 3의 a점이 전체음극의 중심점, b점이 음극 상부의 중간점, c점이 음극의 최우상점 그리고 d점이 코넥터부위와 연결되는 음극우부의 가운데점이다. 보조전극이 없는 경우 10분간 전착실험한 결과도 Fig. 3에 함께

Table 1. Base conditions for calculations.

Variable	Value
Length and width of bath	50 cm × 40 cm
Distance between anode and cathode	10 cm
Length and width of anode and cathode	15.5 cm × 8.7 cm
Gap between cathode and auxiliary electrode	0.4 cm
Width of auxiliary electrode	1 cm
Gap between paddle and cathode	0.2 cm
Linear paddle velocity	20 cm/sec
Bath temperature (T)	298 K
Anode, cahode and auxiliary electrode potential (ψ_a)	1.5 V, 0 V and 0 V
Concentration of copper ion	0.2 M
Underrelaxation factor (β)	0.05
Exchange current density (i_{ob})	0.946 mA/cm^2 [present study]
Cathodic transfer coefficient (α_c)	0.18 [present study]
Electrolyte conductivity(κ)	0.0112 S/cm [present study]
Kinematic viscosity of electrolyte (ν)	0.0112 cm^2/s [ref. 9] (Sc = ν/D = 1166)
γ (in eq. (14))	0.67 [ref. 6]



	measured (μm)	calculated (μm)
a	8.8	8.82
b	8.2	8.23
c	9.1	8.92
d	9	8.9

(a)

	measured (μm)	calculated (μm)
a	3.5	3.84
b	11.5	11.22
c	12	11.18
d	4.6	4.23

(b)

Fig. 3. Comparisions between the measured and calculated heights of the deposit.

나타내었다. 두 경우 모두 실측치와 계산치는 음극의 전 영역에서 비교적 잘 일치하고 있음을 알 수 있으며, 수치해석에 의해서 높은 정확도를 갖는 정량적인 결과를 예측할 수 있음을 보여주는 결과로 생각된다.

4.1. 적정 인가 전류밀도의 선정

Fig. 4에 식 (17)로 정의된 도금속도의 불균일도(σ)의 변화를 인가전류밀도의 증가에 따라 나타내었다. 전류밀도 20 mA/cm^2 이하에서는 0.017로 거의 같은 σ값을 보이고 있으나 그 이상의 전류밀도에서는 전류밀도가 증가함에 따라 σ 값도 40 mA/cm^{2}까지 증가하다가 그 이후에는 거의 변화하지 않는다. 따라서 도금속도와 전착균일도를 함께 고려하여 본 실험의 적정 인가전류밀도는 20 mA/cm^{2}으로 정하였다.

4.2. 패들 속도

패들의 용액 교반속도가 5 cm/sec 및 10 cm/sec인 경우에 도금층 형성속도의 분포등고선을 Fig. 5에 나타내었다. 7.5 cm/sec의 교반속도를 기준으로 이보다 작은 교반속도에서는 Fig. 5(a)와 같이 음극의 상부가장자리에서 일반적인 전착실험시 나타나는 가장자리효과의 반대현상 즉, 패턴화된 음극의 내부보다 가장자리의 도금속도가 낮은 현상을 나타내며 7.0 cm/sec 이상의 교반속도에서는 비교적 균일한 도금속도를 보이고 있다. 이는 Fig. 5에 같이 나타낸 전위등고선 그림에서 보이듯이 5 cm/sec의 교반속도에서는 음극가장자리에서의 등고선간격이 증가하고 있으나, 10 cm/sec의 교반속도에서는 전위등고선의 간격이 내부와 가장자리부근에서 거의 동일하게 되어 도금층 두께의 균일화에 가장 유리함을 알 수 있었다. Fig. 6에 패들과 음극간의 여러 간격 길이에서 패들속도의 증가에 따른 σ 변화를 나타내었다. 패들속도가 증가할 때 최소의 σ 값을 보인 후 더 이상 패들속도가 증가하여도 일정한 σ 값을 나타내고 있으며, 패들과 음극간의 간격 길이가 증가할수록 최소의 σ 값을 보이기 시작하는 패들속도도 7.5 cm/sec(간격 0.2 cm), 10 cm/sec(간격 0.5 cm), 12 cm/sec(간격 1.0 cm), 14 cm/sec(간격 2.0 cm)로 증가한다.

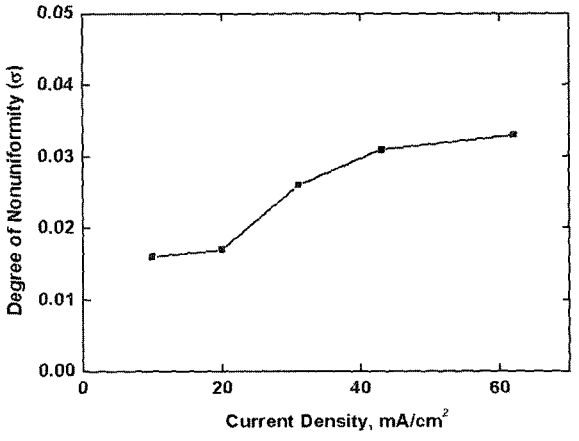


Fig. 4. The variation of σ with the current density.

일반적으로 패들에 의한 용액의 교반은 확산경계층의 두께를 줄임으로써 물질전달속도와 도금속도를 증가시키며 일정한 교반속도이상에서 확산경계층은 더 이상 감소하지 않게 된다. 그러나 패들속도를 5-20 cm/sec로 변화시킨 본 연구조건에서 패들속도의 증가에 따라 음극전체의 평균 도금속도는 0.44-0.46 μm/min. 사이의 매우 작은 변화를 보이는 반면에 Fig. 6에 보인 바와 같이 도금층의 σ가 경향성을 가지고 변화하는 것은 패들에 의한 교반이 확산경계층의 두께감소 뿐만이 아니라 음극 전체 영역에 대해 균일한 확산경계층을 형성하는 것에도 영향을 미치고 있음을 시사한다. 패들과 음극과의 간격이

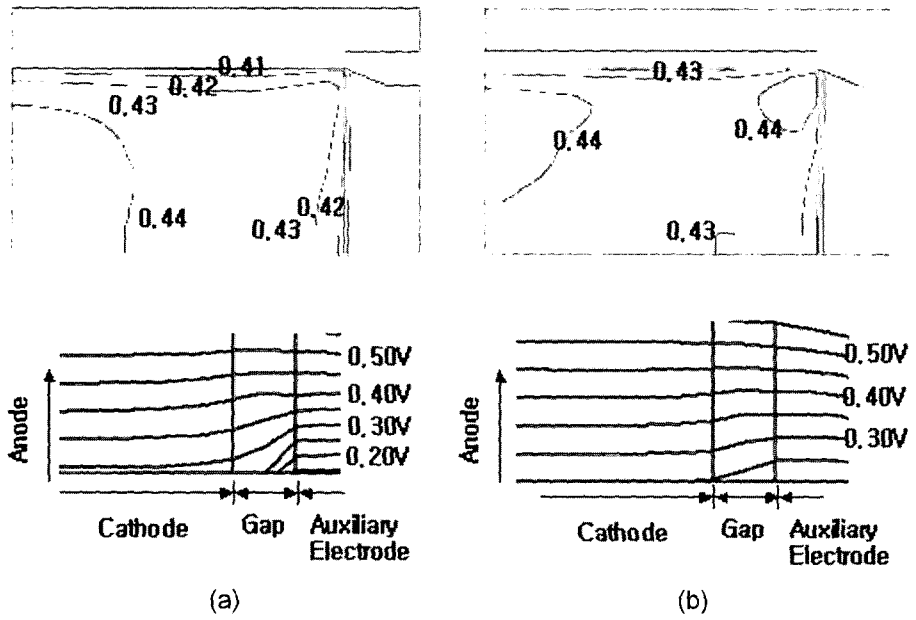


Fig. 5. The effect of the paddle velocity on the deposition rate. (a) 5 cm/sec. (b) 10 cm/sec.

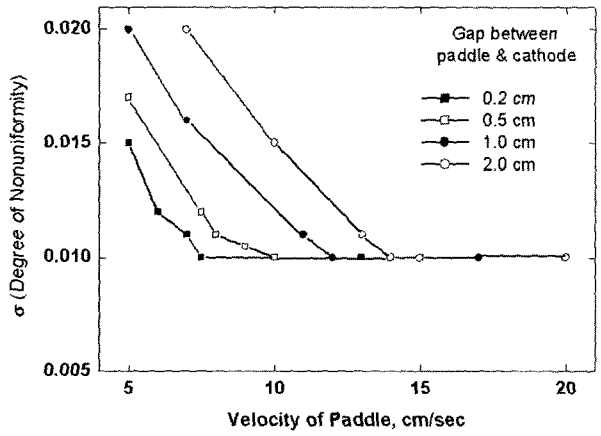


Fig. 6. The variation of σ with the velocity of paddles.

증가하게 되어 음극표면부위의 용액교반에 미치는 영향이 줄어들게 되므로 Fig. 6에서 보이듯이 최소의 σ 값을 보이기 시작하는 패들속도도 증가하며, 패들의 속도와 함께 패들과 음극과의 간격도 균일전착성에 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다.

4.3. 양극 크기

양극의 길이 및 폭을 각각 70%로 감소시킨 경우의 도금층 형성속도의 분포등고선을 Fig. 7에 나타내었다. 양극과 음극의 크기가 같은 점을 제외하고 다른 전착 조건은 Fig. 7과 동일한 Fig. 5(b)의 분포등고선과 비교하면, 양극의 길이가 감소함에 따라 음극의 중심부로부터 좌우의 길이방향으로 도금층 형성속도의 구배가 나타남을 알 수 있었으며 양극의 폭이 감소한 경우에는 음극 폭방향의 가장자리에 급격한 도금층 형성속도의 구배를 보인다. 따라서 양극의 크기는 음극의 크기와 동일할수록 도금층 두께의 균일화에 유리하다고 생각된다. Fig. 8에 양극의 길이 및 폭 변화에 따른 σ 값의 변화를 나타내었다. 양극길이의 감소는 σ 값의 큰 증가를 보이나 양극폭의 감소는 상대적으로 σ 값의 증가량이 작다. 이와 같은 결과는 본 연구에서 음극 폭방향으로 음극의 상하에 보조전극을 부착하였기 때문에 폭방향의 양극길이가 감소하여도 도금층 두께 균일화에 상대적으로 큰 영향을 미치지 않은 것으로 생각된다. Fig. 8에 함께 나타낸 것과 같이 보조전극이 존재하지 않은 경우에 양극과 음극의 크기가 동일하였을 때 그리고 양극길이 및 양극

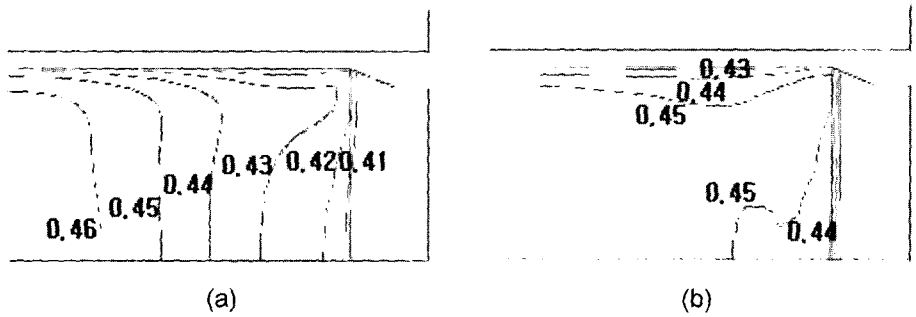


Fig. 7. The iso-contour lines of the deposition rates at (a) length ratio 0.7 and (b) width ratio 0.7 between anode and cathode.

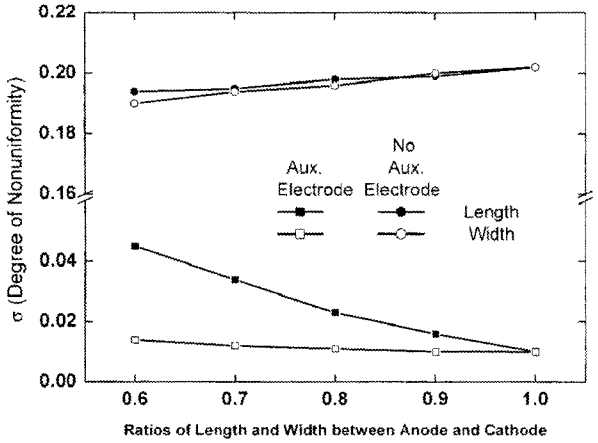


Fig. 8. The variation of σ with the anode size.

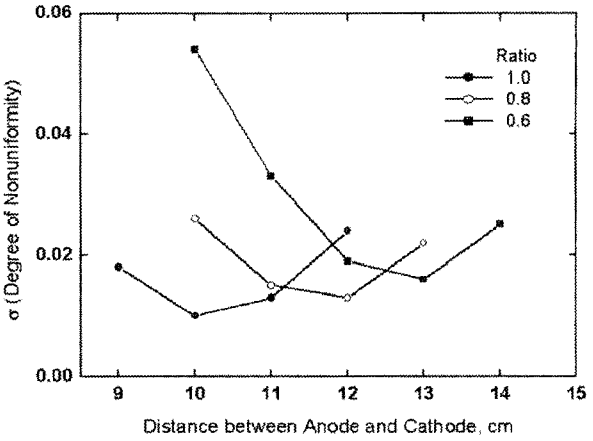


Fig. 9. The variation of σ with the distance between anode and cathode.

폭이 각각 60%로 감소하였을 때의 σ 값은 각각 0.200 0.194 및 0.290로서 양극의 길이와 폭의 감소에 따른 σ 값의 변화량은 거의 같았다. 보조양극이 존재할 때의 σ 값에 비하면 큰 값이지만 보조전극이 존재하지 않은 경우에는 양극의 크기가 감소하였을 때 오히려 도금층 두께의 균일화에 유리함을 알 수 있었다.

4.4. 음극과 양극사이의 간격

Fig. 9에 음극과 양극사이의 간격변화에 따른 σ 값의 변화를 나타내었다. 음극과 양극의 크기가 같은 경우에 두극 간격 10 cm에서 불균일도가 가장 낮음을 알 수 있었고, 양극의 길이와 폭이 각각 80%로 감소한 경우와 각각 60%로 감소한 경우에는 두극 간격이 12 cm 및 13 cm인 경우에 가장 낮은 불균일도를 나타내었다. 그러나 양극의 크기가 작을수록 최소 불균일도는 증가하였다. 이와 같이 주어진 조건에서 최소의 σ 값을 갖는 두극 사이의 간격이 존재한다는 것은 Fig. 10에 나타낸 양극간격 5 cm(a) 및 15 cm(b)에서의 도금층 형성속도 분포등고선으로부터 알 수 있다. 즉, 양극과 음극의 크기가 같은 경우에 양극과 음극사이의 간격이 10 cm(Fig. 5(b))로서 최소의 σ 값을 가지는 경우를 기준으로 생각하면 양극간격이 이보다 작을 때는 음극의 내부에 전류가 집중되어 음극의 가장자리로 진행할수록 도금층 형성속도가 감소하나 두극 간격이 이보다 클 때는 반대로 음극의 내부에서 가장자리로 진행할 수록 도금층 형성속도가 증가하기 때문에 음극의 내부와 가장자리에서 균일한 도금속도를 가지는 두극 사이의 적정 간격이 존재하게 된다.

이상의 고찰 및 각 변수의 상호관계를 고려한 모델해석을 통해서 10 mA/cm^2 이하의 전류밀도에서 패들과 음극의 간격을 0.2 cm로 고정하였을 때 패들속도 7.5 cm/sec 이상, 양극과 음극의 크기비율 1 그리고 양극과 음극간의 거리가 10 cm 일 때 σ 값을 0.010으로써 최소값을 얻을 수 있음을 알 수 있었다.

5. 결 론

PDP용 금속전극을 전착법으로 형성하기 위하여 패들 및 보조전극을 사용한 전착시스템의 수치 모델 해석을 행하여 얻은 계산치와 패턴화된 7인치 크기의 PDP 버스 전극용 음극에 실제 전착한 구리전극 두께의 실측치는 비교적 잘 일치하였다. 모델 해석을 통하여 일정한 인가전류밀도에서 패들의 교반속도 뿐만 아니라 패들과 음극사이의 간격도 전착균일성에 큰 영향을 주고 있으며, 보조전극이 존재할 때 양극과 음극의 크기가 동일한 경우에 도금층의 불균일도가 가장 낮은 값을 보임을 알 수 있었다. 이러한 결과들을 토대로 10 mA/cm^{2}의 전류밀도에서 균일전착성의 최적조건은 패들과 음극의 간격 0.2 cm,

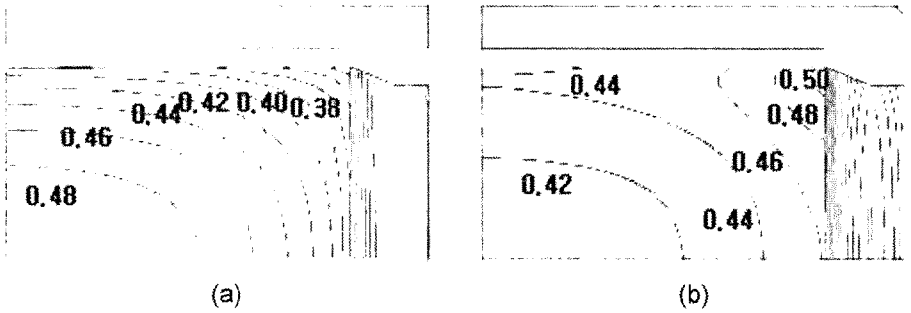


Fig. 10. The effect of the distance between anode and cathode on the deposition rate.

패들속도 7.5 cm/sec 이상, 양극과 음극의 크기비율 1 및 극간거리 10 cm 임을 알 수 있었다.

감사의 글

이 연구논문은 과학기술부의 21세기 프론티어연구개발사업인 차세대정보디스플레이기술개발사업단의 연구비(과제번호 M102KR010001-03K1801-02511)지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. Waizumi Shinobu, Plasma display business frontier, p. 148, Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd, Tokyo (1997).
2. Iwai Yoshihiro and Koshiishi Kenji, Plasma parts and materials frontier, p. 212, Kogyo Chosakai Publishing Co., Ltd, Tokyo (2002).
3. S.-J. Cho, B.-G. Ryu and M.-H. Park, SID 02 Digest, (2002) 1072.
4. J. V. Powers and L. T. Romankiw, U.S.Pat.3.652,422 (1972).
5. S. Mehdizadeh, J. O. Dukovic, P. C. Andricacos, L. T. Romankiw and H. Y. Cheh, J. Electrochem. Soc. **137**, 110 (1990).
6. S. Mehdizadeh, J. O. Dukovic, P. C. Andricacos, L. T. Romankiw and H. Y. Cheh, ibid.. **139**, 78 (1992).
7. S. Mehdizadeh, J .O. Dukovic, P. C. Andricacos, L. T. Romankiw and H. Y. Cheh, ibid., **140**, 3497 (1993).
8. J. Newman, Electrochemical Systems, 1st ed., p.386, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ (1973).
9. A. J. Bard and L. R. Faulkner, Electrochemical Methods, 1st ed., p.29, John Wiley & Sons, Inc., New York (1980).
10. D. E. Rice, D. Sundstrom, M, F. McEachern, L. A. Klumb and J. B. Talbot, J. Electrochem. Soc. **135**, 2777 (1988).
11. J. Newman, Electrochemical Systems, 1st ed., p.177, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ (1973).