

## 황산구리 전착에서의 첨가제가 구리전착층의 경도에 미치는 영향

민 성 기<sup>†</sup> · 이 정 자 · 황 운 석

인하대학교 신소재공학부, 인천시 남구 용현동 253  
(2011년 8월 1일 접수, 2011년 8월 29일 수정, 2011년 8월 29일 채택)

### Effect of Additives on the Hardness of Copper Electrodeposits in Acidic Sulfate Electrolyte

Sung-Ki Min<sup>†</sup>, Jeong-Ja Lee, and Woon-Suk Hwang

School of Materials Science and Engineering, Inha University  
253 Yonghyundong, Namgu, Incheon, 402-751, Korea

(Received August 1, 2011; Revised August 29, 2011; Accepted August 29, 2011)

Copper electroplating has been applied to various fields such as decorative plating and through-hole plating. Technical realization of high strength copper preplating for wear-resistant tools and molds in addition to these applications is the aim of this work. Brighteners and levelers, such as MPSA, Gelatin, Thiourea, PEG and JGB, were added in copper sulfate electrolyte, and the effects of these organic additives on the hardness were evaluated. All additives in this work were effective in increasing the hardness of copper electrodeposits. Thiourea increased the hardness up to 350 VHN, and was the most effective accelerator in sulfate electrolyte. It was shown from the X-ray diffraction analysis that preferred orientation changed from (200) to (111) with increasing concentration of organic additives. Crystallite size decreased with increasing concentration of additive. Hardness was increased with decreasing crystallite size, and this result is consistent with Hall-Petch relationship, and it was apparent that the hardening of copper electrodeposits results from the grain refining effect.

**Keywords** : copper, electroplating, additive, hardness, crystallite size

## 1. 서 론

Cu 전착은 내식성을 비롯하여 열·전기전도성에 우수하기 때문에, 각종 부품이나 금형의 기능성 표면처리 방법으로 이용되고 있다. 특히 황산구리는 전착 방법이 간단하고, 공정 유지와 관리가 용이한 장점을 가지고 있어 여러 분야에 적용되고 있다. 또한 다른 욱조성에 비하여 불순물의 영향이 비교적 작기 때문에 전착현장에서 하지전착으로도 많이 사용되고 있다.

최근에는 반도체 소자의 대용량화를 추구하기 위하여 기존의 Cu 배선의 낮은 비저항과 Electromigration에 대한 저항성이 높은 새로운 배선재료로서 Cu 전착이 주목받고 있다. 그리고 Cu 전착은 각종 첨가제의 첨가로 전착층의 광택도와 기계적 성질이 크게 변화하기 때문에, 전착액 중의 첨가제를 변화시킴으로써 각종 기능성 표면처리의 실현이 가능한 것으로 알려져 있다.<sup>1)~6)</sup>

내마모 코팅의 하지전착으로서 적용되기 위하여는 Cu 전

착층의 고경도가 요구되는데, 이를 최적화할 수 있는 첨가제의 선정이 본 연구의 목적이다. 일반적으로 전착층의 경도는 전착액의 조성, 전류밀도, 전착온도와 같은 공정 변수에 의존한다. Cu 전착에 있어서는 이와 같은 기본적인 전착조건 이외에 특히, 첨가제와 Cl<sup>-</sup> 이온의 농도에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 뿐만 아니라 나노결정질 전착층의 경도는 crystallite 크기에 의존하는 경우가 적지 않다.<sup>7)~9)</sup>

Cu 전착 용액에는 결정입자의 미세화, 광택화, 평활화, 막 두께의 균일화 등의 목적으로 첨가제가 사용된다. 첨가제가 cathode 표면에 흡착하여 cathode 표면의 반응을 방해하고 결정의 다핵화가 이루어져 미세화, 광택화, 평활화, 그리고 물성의 향상, 균일전착성의 향상이 이루어진다. 황산동 전착에 있어서는 광택제 (brightener), 캐리어 (carrier), 그리고 평활제 (leveler) 등의 첨가제가 사용되는데, 이들 중 결정립 미세화와 이에 따른 경화효과가 있는 광택제를 중심으로 하여, 첨가제 종류와 각각의 농도에 따라 Cu 전착층의 경도에 미치는 영향을 분석하고, 본 연구의 목적에 적합한 최적의 첨가제를 선정하고자 하였다.

본 저자는 Ni-W, Ni-Fe, Ni-P 등의 합금전착에서 전착

<sup>†</sup> Corresponding author: 886sungki@hanmail.net

층 경화의 주된 요인으로서 나노결정립 미세화가 관여하고 있음을 확인하였다.<sup>10)~13)</sup> 따라서, 본 연구에서는 Cu 전착층의 경도와 같은 기계적 성질의 개선을 목표로 각 종 첨가제를 비롯한 공정조건이 전착층의 기계적 성질과 미세조직에 미치는 영향을 분석하였다. 아울러 결정립 크기를 포함한 나노결정립 구조가 전착층 경도의 변화에 미치는 영향을 검토하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시험편 제작

경도 및 XRD분석, 그리고 조직관찰용 시험편을 제작하기 위하여 99.9% 순도의 Cu 판재를 사용하여 시험편을 제작하였다. 노출 면적이  $15 \times 15$  mm 가 되도록 절단한 후 마운팅 처리하여 분석용 전착시험편을 제작하였다. 전기적으로 접촉이 가능하게 하기 위하여 Cu 시험재의 전착이 되지 않은 후면에 도선을 연결하여 실리콘으로 실링처리를 하였다.

전착 전처리로서 SiC 에머리지로 #2,000까지 연마를 하였다. 이 시험편을 알카리 탈지액에 5분간 초음파 탈지를 하고 수세한 다음, 아세톤에 3분간 침지하여 표면층의 불순물들을 제거 후 수세하여 Cu 전착시험을 수행하였다.

### 2.2 황산 Cu 전착액

Cu의 공급원으로서  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하였다. 그리고 anode의 원활한 용해와 전착액의 전도도를 향상시키기 위하여  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 를 첨가하여 전착액을 제조하였다. 전착시 cathode에 흡착하여 두께에 영향을 주는 첨가제의 흡착특성을 향상시켜주고 anode에 축적되어 용해속도를 증가시켜 주기 위하여 소량의  $\text{Cl}^-$ 를 첨가한 전착액을 사용하였다.

### 2.3 전해조 및 전착조건

파이넥스 재질의 1l 용량의 전해조를 사용하였다. anode로는  $10 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ 의 크기의 Mesh형 Ti 판재에 Pt를 전착한 불용성 전극을 사용하였다.

### 2.4 전착층 경도 분석

전착층의 경도를 측정하기 위하여 일본 Mitutoyo사의 MVK-E3 Microvickers Hardness Tester를 이용하여 하중 0.1 N으로 5초간 수행한 후, Indentor 자국을 측정하여 경도치로 환산하였다. 10회 측정하여 최고값과 최저값을 제외한 나머지 8회 측정치를 평균한 값을 경도치로 채택하였다.

### 2.5 X-선 회절 분석

전착조건에 따른 전착층의 미세 결정구조 변화에 대한 고찰을 위하여 XRD분석을 하였다. XRD분석은 Phillips사의

PW3040 X-선회절기를 사용하였으며, Cu-K $\alpha$  선을 이용하여 40 kV, 40 mA의 조건에서 1°/min의 속도로 분석하였다.

## 3. 결 과

### 3.1 전착전류밀도에 따른 경도변화

기본 공정조건에서 전착전류밀도  $1 \text{ A/dm}^2 \sim 10 \text{ A/dm}^2$  범위에서 전류밀도를 각기 달리하여 제작한 Cu 전착층의 경도 변화를 Fig. 1에 나타내었다. 이 결과를 보면  $1 \text{ A/dm}^2$ 에서는 100 VHN으로 낮은 경도값을 나타내었는데, 전류밀도가 상승할수록 전착층의 경도는 약간 상승하여  $10 \text{ A/dm}^2$ 에서는 142 VHN으로 약 40 VHN 상승하는 결과가 얻어졌다. 전류밀도에 따른 경도 변화를 보면,  $3 \text{ A/dm}^2$ 까지는 전류밀도 증가에 따라 경도가 증가하였으나 그 이상의 전류밀도에서는 경도 상승효과는 크지 않았다.

### 3.2 전착액 중의 MPSA 첨가에 따른 경도 변화

Cu 전착에 있어서  $\text{Cl}^-$  이온은 anode의 부동태화를 억제할 뿐만 아니라 유기첨가제의 반응에 관여하여 첨가효과를 증대시키는 역할을 하므로, 첨가제를 첨가하는 경우에는 전착액 중의  $\text{Cl}^-$  이온의 농도를 50 ppm으로 유지하였다. 그리고 Cu 전착액의 광택제로 널리 알려진 MPSA (Sodium-3-mercapto-1-propanesulfonate)를 첨가제로 사용하여 전착층의 경도에 미치는 영향을 검토하였다.

Fig. 2는 전착액 중의 MPSA의 농도를  $5.6 \times 10^{-6} \sim 2.8 \times 10^{-3} \text{ M}$  범위에서 변화시키며 시험한 결과이다. Cu 전착층의 경도는 MPSA 농도  $2.8 \times 10^{-4} \text{ M}$  범위까지는 농도 증가에 따라 감소하였다. 그 이상의 MPSA 농도에서는 다시 증가하여  $9.8 \times 10^{-4} \text{ M}$ 에서는 전착층의 경도가 약 170

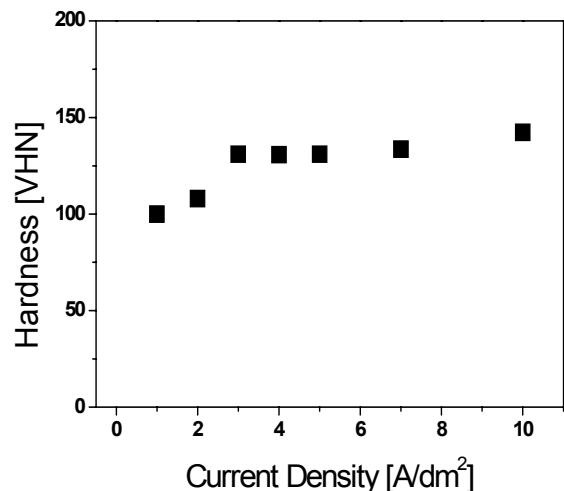


Fig. 1. Effect of Current density on the hardness of Cu electrodeposits.

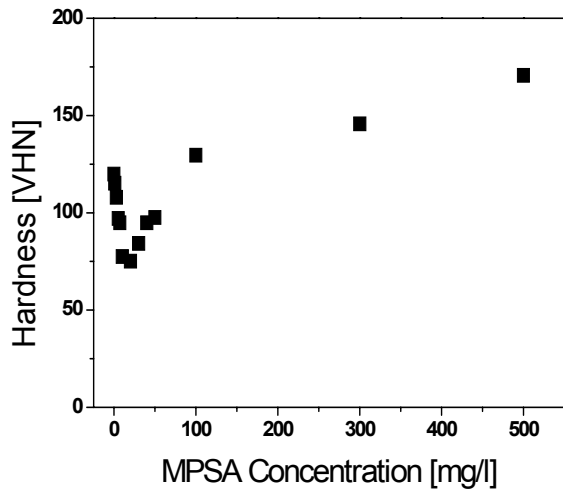


Fig. 2. Effect of MPSA concentration on the hardness of Cu electrodeposits.

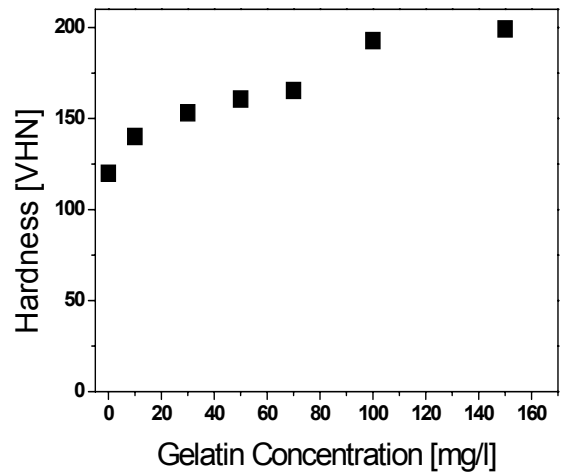


Fig. 3. Effect of Gelatin concentration on the hardness of Cu electrodeposits.

VHN으로 상승하여, MPSA의 첨가는 Cu전착층의 경도 개선에 기여하는 결과가 얻어졌다.

전착된 표면층에 대해서는 평활한 면을 얻을 수 있었지만, 광택 효과는 보이지 않아, 본 실험의 첨가범위에서는 광택제로서의 역할은 충분하지 않은 것으로 판단된다. 본 실험에서의 Cl<sup>-</sup>이온 첨가농도인 50 ppm에서는 광택효과를 얻을 수 없거나, 다른 성분과 함께 사용될 때 그 효과가 나타날 것으로 생각된다.

### 3.3 전착액 중의 Gelatin 첨가에 따른 경도 변화

Fig. 3에 광택제로 사용되는 Gelatin을 150 mg/l까지 첨가하며 전착층을 형성시켜 경도시험을 수행한 결과를 나타내었다. Gelatin 첨가에 따라 경도는 증가하였으며, 50 mg/l에서는 160 VHN, 그리고 150 mg/l에서는 200 VHN의 경도가 얻어졌다. 첨가에 따른 경도상승의 효과는 MPSA보다 Gelatin이 더 큰 것으로 나타났다.

그러나 Gelatin을 첨가한 경우는 전착시 전착액 전반에 걸쳐 거품이 형성되었으며, 특히 anode에서는 기체가 거품의 형태로 심하게 발생하여 두께를 요구하는 전착에는 부적합한 것으로 판단된다. Hakamada등<sup>14)</sup>도 Gelatin을 첨가한 경우의 전착층에서 기공이 증가하고 있음을 확인하고, 이 기공에 의해 경도 증가가 제한되는 것으로 보고하고 있다.

### 3.4 전착액 중의 JGB 첨가에 따른 경도 변화

Fig. 4는 전착층 중의 JGB (Janus Green B)의 농도를  $2.0 \times 10^{-5} \sim 9.8 \times 10^{-5}$  M까지 변화시킨 조건에서 시험한 결과이다. Cu 전착층의 경도는 JGB 농도  $5.9 \times 10^{-5}$  M 이상에서 30 VHN정도 증가하는 결과가 얻어졌다. 전착액 중의 JGB의 농도가 상승할수록 전착액의 색은 검게 변화였고,

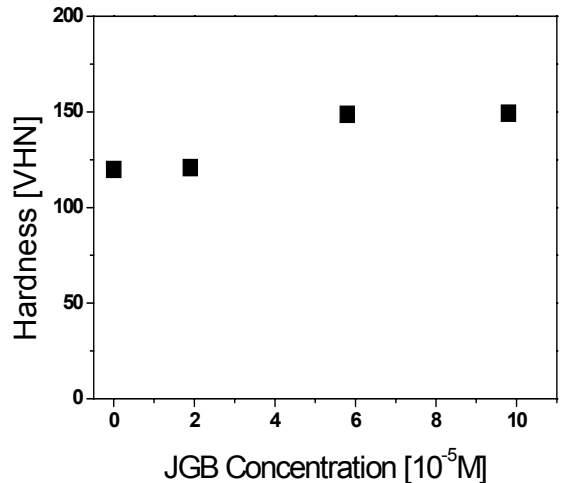


Fig. 4. Effect of JGB concentration on the hardness of Cu electrodeposits.

$2.0 \times 10^{-5}$  M 만 첨가되어도 전착과정의 전착현상을 관찰하기 어려운 점이 발생하였다.

### 3.5 전착액 중의 PEG 첨가에 따른 경도 변화

Cu 전착에서 평활제로 사용되는 PEG(Poly ethylene glycol)를 0.1~10 ml/l 범위에서 전착액 중에 첨가하여 Cu 전착층을 형성하고 경도시험을 수행한 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

전착액 중의 PEG 농도 0.1 ml/l 첨가만으로도 경도는 약 170 VHN으로 증가하였다. 그러나 그 이상의 PEG의 농도에 대하여는 10 ml/l 까지 증가시켜도 경도는 더 이상 변화하지 않았다. 이 결과는 0.1 ml/l 정도의 미량의 PEG 첨가만으로도 경도가 크게 개선됨을 보여주고 있다.

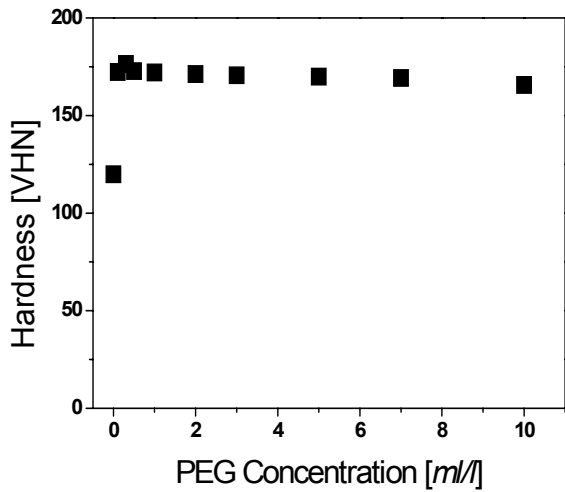


Fig. 5. Effect of PEG concentration on the hardness of Cu electrodeposits.

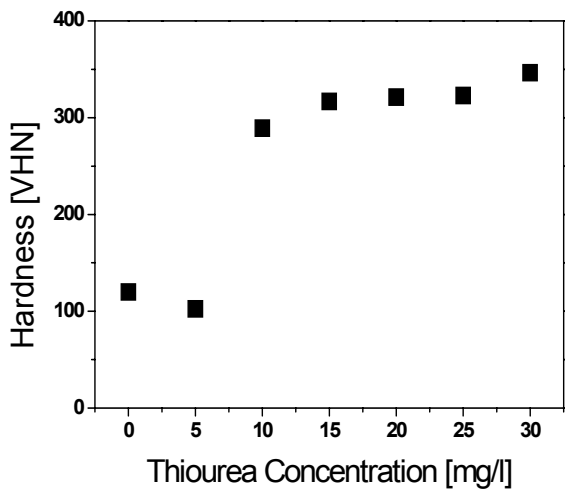


Fig. 6. Effect of Thiourea concentration on the hardness of Cu electrodeposits (Cl<sup>-</sup> 25ppm).

### 3.6 전착액 중의 Thiourea 첨가에 따른 경도 변화

전착액 중의 Cl<sup>-</sup> 농도를 25 ppm으로 고정한 후 Thiourea 첨가량을 변화시키며 시험한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 이 결과를 보면, Thiourea 농도가 상승할수록 Cu전착층의 경도는 직선적으로 상승하여 Thiourea 2.0×10<sup>-4</sup> M 농도에서는 316 VHN을 나타내었으며, 그 이상의 농도에서는 증가폭은 둔화되었다. Thiourea 3.9×10<sup>-4</sup> M에서 350 VHN까지 증가하여, Thiourea는 본 실험에서 수행한 첨가제 중 경도를 증가시키는 효과가 가장 큰 것으로 나타났다. Hakamada<sup>14)</sup>도 본 시험과 유사한 시험조건에서 Thiourea 농도를 변화시키며 경도시험을 수행한 결과, 전착액 중에 Thiourea를 0.02 g/l 첨가하였을 때 최대경도 250 VHN이

얻어지는 것으로 보고하고 있다.

## 4. 고찰

### 4.1 황산옥 Cu 전착에서의 첨가제와 결정조직 사이의 관계

Cu전착층의 결정조직과 기계적성질 사이의 상관관계를 분석하기 위하여 Cu전착층에 대한 XRD분석을 하였다. Fig. 7은 첨가제를 첨가하지 않은 황산Cu 전착액에서 전류밀도

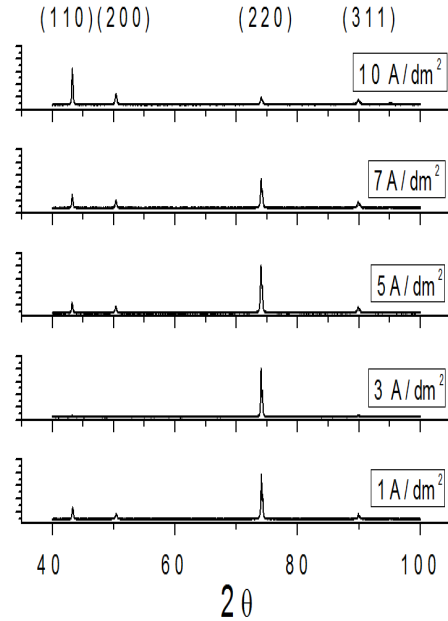


Fig. 7. Results of XRD analysis for the Cu electrodeposits at various current density.

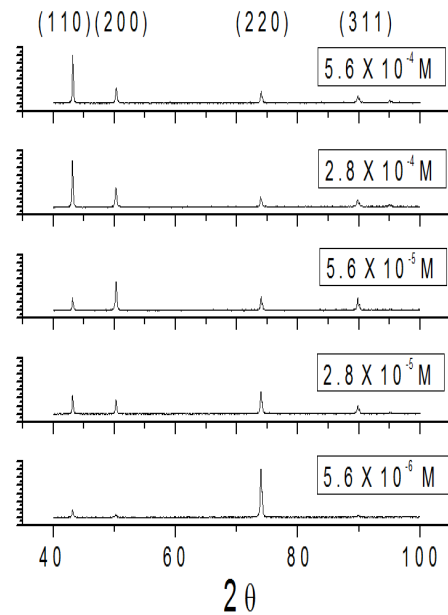


Fig. 8. Results of XRD analysis for the Cu electrodeposits in various MPSPA concentrations.

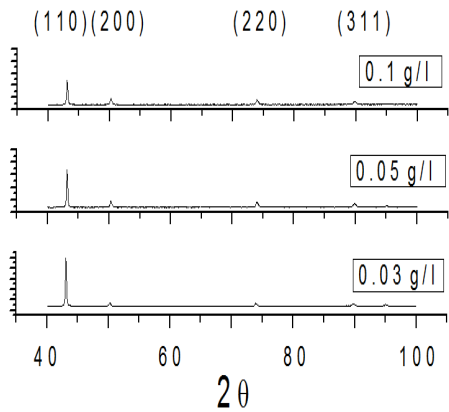


Fig. 9. Results of XRD analysis for the Cu electrodeposits in various Gelatin concentrations.

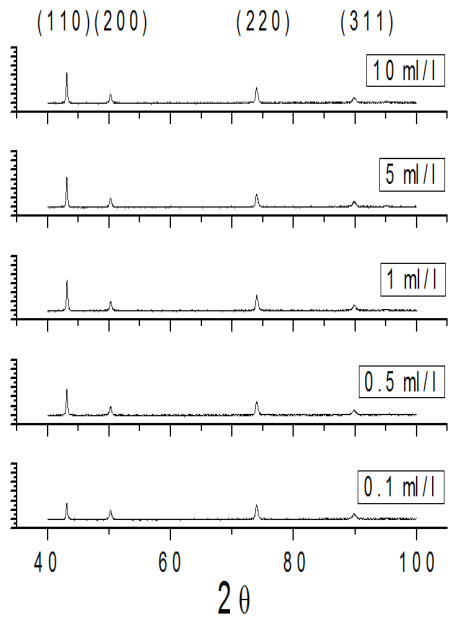


Fig. 10. Results of XRD analysis for the Cu electrodeposits in various PEG concentrations.

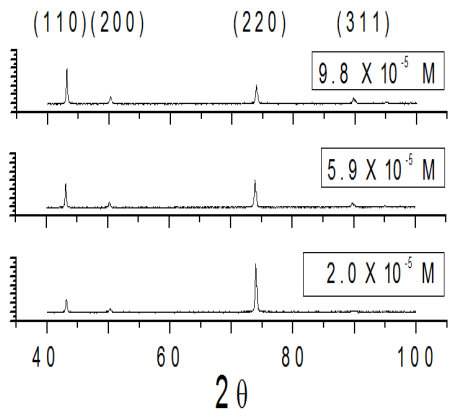


Fig. 11. Results of XRD analysis for the Cu electrodeposits in various JGB concentrations.

를 달리하여 제작한 Cu전착층의 XRD분석 결과이다.

전류밀도 5 A/dm<sup>2</sup>까지는 (220)이 우선 성장면이었으며, (111), (200), (311) 등이 나타났다. 그러나 5 A/dm<sup>2</sup> 이상의 전류밀도에서는 (111) 배향이 증가하여 10 A/dm<sup>2</sup>에서는 (111)이 우선배향으로 변화하였다.

Fig. 8~Fig. 11에는 본 실험에서 수행한 첨가제의 종류와 농도에 따라 제작한 Cu전착층에 대하여 XRD분석을 한 결과를 나타내었다. Fig. 8은 MPSA를 첨가한 전착층의 XRD 분석 결과인데, MPSA의 농도 증가에 따라 우선배향이 변화하는 양상을 나타내었다. 즉 ~10<sup>-6</sup>M 범위의 MPSA의 첨가에서는 첨가하지 않은 경우와 마찬가지로 (220)면이 주성장면이었다. 그러나 2.8 X 10<sup>-5</sup>M 첨가의 경우는 (220) 우선배향이 감소하고 (200)과 (111)이 증가하여 전반적으로 random한 구조를 나타낸다. 이는 Kim등<sup>15)</sup>의 연구결과에서도 확인되고 있는데, 이들은 MPSA가 Cu<sup>2+</sup>이온과 반응하여 이황화물의 착이온을 형성하고, 이들의 흡착반응에 의하여 random구조로 가는 것으로 설명하고 있다. 그러나, 본 실험에서 MPSA를 5.6 X 10<sup>-5</sup>M 첨가한 경우에 (220) 배향은 크게 감소하고 (200)면이 우선 성장면으로 나타났다. 또한 ~10<sup>-4</sup>M 이상의 MPSA의 첨가에서는 (200) 피크는 더욱 감소하고 (111)이 우선배향의 주성장면으로 변화하였다. 따라서 MPSA의 첨가농도에 따라 Cu전착층의 우선배향은 (220)에서 (200)으로 그리고 다시 (111)으로 변화하는 경향을 나타내었다.

Lee등은 도금층의 성장이 2차원적인 격자면의 형성에 의존하며 격자의 표면에너지와 이온농도에 의존하는 것으로 설명하고 있다. 본 연구의 Cu와 같은 FCC에서는 표면에너지의 크기가 (110), (100), (111)의 순으로 큰 것을 생각하면, MPSA의 첨가에 의해 MPSA 농도 증가에 따라 우선 흡착면이 변화하여 우선성장이 (220)에서 (200)으로, 그리고 (111)면으로 변화하는 것으로 생각 할 수 있다.

Fig. 9~Fig. 11에는 Gelatin, PEG, 그리고 JGB를 각각 첨가한 경우의 XRD분석 결과이다. 이들 경우에는 MPSA와는 달리 실험한 모든 첨가농도 범위에서 (200) 우선성장배향은 나타나지 않고, 첨가에 의해 주성장면이 (220)에서 (111)으로 변화하였고, (200)과 (311)의 약한 피크가 나타났다. 이와 같은 경향은 Thiourea첨가에서도 나타났는데, Thiourea첨가의 경우는 (111)의 우선배향성이 매우 높아 (220)과 (311)의 피크는 거의 존재하지 않았다. Nikolic 등<sup>16)</sup>은 첨가제 또는 첨가제가 반응하여 형성된 착염이 (220)과 (200)면에 선택적으로 흡착하여 결정성장을 억제하며 (111)면이 우선성장한다고 보고하고 있다. Cu단결정을 이용한 연구결과에서도 표면에너지가 큰 성장면에서 첨가제의 흡착이 우선적으로 진행된다는 보고도 있다.<sup>17)</sup>

본 연구에서 수행한 모든 첨가제의 경우에 (220) → (200) → (111), 또는 (220) → (111)으로 우선성장면이

변화하는 것을 볼 때, FCC Cu전착층의 우선성장면은 전술한 바와같이 결정면의 표면에너지 크기에 대한 의존성이 큰 것으로 생각된다.

4.2 첨가제에 따른 crystallite 크기변화와 경도사이의 상관관계

앞서의 Fig. 7~Fig. 11에 나타낸 XRD 분석결과를 바탕으로 석출된 crystallite의 크기를 정량적으로 분석하기 위하여 아래의 Scherrer 식(1)을 이용하여 Crystallite의 크기를 결정하였다.

$$t = \frac{0.9\lambda}{B\cos\theta_B} \quad (1)$$

여기서 t는 crystallite의 크기 (Å)이며, λ는 본 실험에서 사용한 CuKα 선의 파장 (λ=1.54060Å)이다. 그리고 B는 최대회절강도 I<sub>max</sub>의 반가폭이며, θ<sub>B</sub>는 I<sub>max</sub>에서의 회절각을 나타낸다.

전착전류밀도에 따른 crystallite 크기의 변화를 Fig. 12에 정리하였다. 그 결과를 보면, crystallite 크기는 3 A/dm<sup>2</sup>에서 68 nm이었는데 10 A/dm<sup>2</sup>에서는 32 nm로 1/2이하로 감소하여, 전류밀도가 상승할수록 crystallite 크기도 작아지는 것을 알 수 있다. 또한 전류밀도 5 A/dm<sup>2</sup>까지는 crystallite 크기가 급격히 감소하였으나, 그 이상의 전류밀도에서는 감소폭이 둔화되었다. 이와 같은 경향은 Fig. 1에 나타낸 경도변화와도 일치하고 있어, Cu전착층의 경도변화가 crystallite의 크기에 의존함을 시사하고 있다. Ibaneze등<sup>18)</sup>도 전류밀도 증가에 따라 결정립 크기가 감소하는 것을 확인하고, 전류밀도 12 A/dm<sup>2</sup>까지는 결정립 크기에 반비례하여 경도가 증가하는 결과를 제시하고 있다. 이는 Cu 전착

층이 (220)에서 (111)으로 성장방향이 바뀌는 것 과도 관련이 있는 것으로 생각되나, 전류밀도의 증가에 따른 경도상승은 crystallite의 크기 변화에 크게 의존하는 것으로 판단된다.

Kim등<sup>15)</sup>은 MPSA의 첨가의 경우, MPSA의 반응에 의해 형성되는 이황화물이 전착층표면에 흡착하여 Cu 전착의 수평적인 성장을 억제함으로써 결정립을 미세화 시키는 것으로 보고하고 있다.

Fig. 13에는 전착액 중의 PEG 농도에 따른 crystallite 크기를 분석한 결과를 나타내었다. PEG를 0.1 ml/l 첨가만으로도 crystallite크기는 급격히 감소하였으며, 그 이상의 PEG 농도에서는 크기의 변화를 나타내지 않았다. 이 결과 또한, 앞서의 경도변화를 나타낸 Fig. 5와 완전히 일치하는 경향을 보여주고 있어, crystallite의 크기와 경도사이의 상관관계를 명확히 나타내고 있다.

이와 같은 경향은 본 실험에서 수행한 모든 첨가제에서 공통적으로 나타나는 현상이다. 따라서, Thiourea를 비롯한 실험한 각 종 첨가제에 대하여 crystallite 크기와 경도사이의 관계를 Fig. 14에 정리하였다. 전술한 바와 같이 결정립 크기와 경도 사이에는 일정한 상관관계를 보이고 있는데, 결정립 크기가 감소할수록 경도는 증가하는 경향을 나타내었다.

Hakamada등<sup>14)</sup>은 Gelatin과 Thiourea를 각각 첨가한 경우에서 본 연구와 동일한 결과를 얻고, Hall-Petch 관계식과 잘 부합됨을 확인하고 있다. 본 저자도 Ni 합금전착에서 crystallite의 미세화가 경화의 주된 요인으로 작용하고, 이 결과가 Hall-Petch 식을 만족하고 있음을 보고하였다.

그리고 Fig. 15는 이들 관계가 Hall-Petch 식에 부합하는지 여부를 분석한 결과이다. 여기서도 d<sup>-1/2</sup>과 경도 사이에 직선적인 관계가 존재하여 Ni이나 Ni 합금전착<sup>10)-13)</sup>에

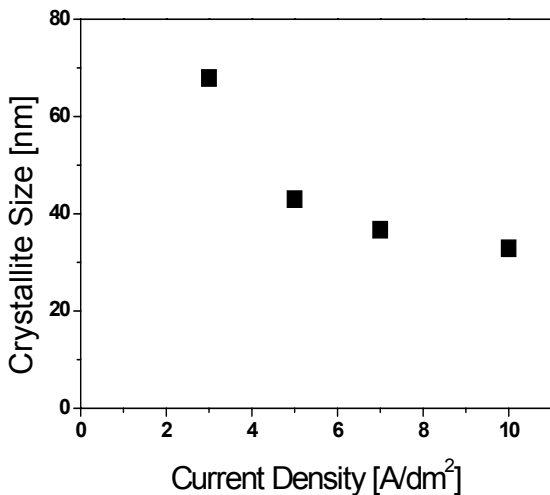


Fig. 12. Effect of current density on the crystallite size of Cu electrodeposits.

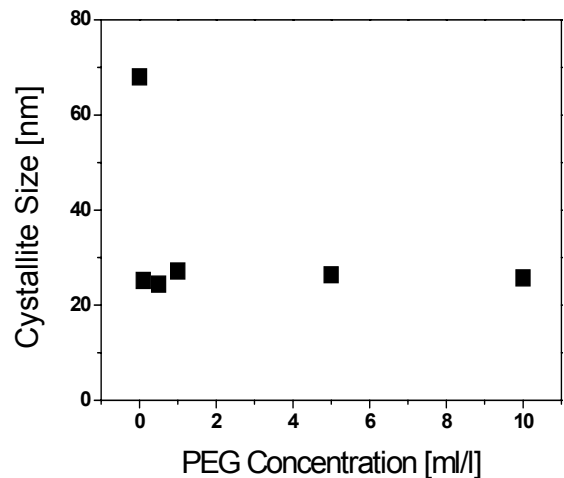


Fig. 13. Effect of PEG concentration on the crystallite size of Cu electrodeposits.

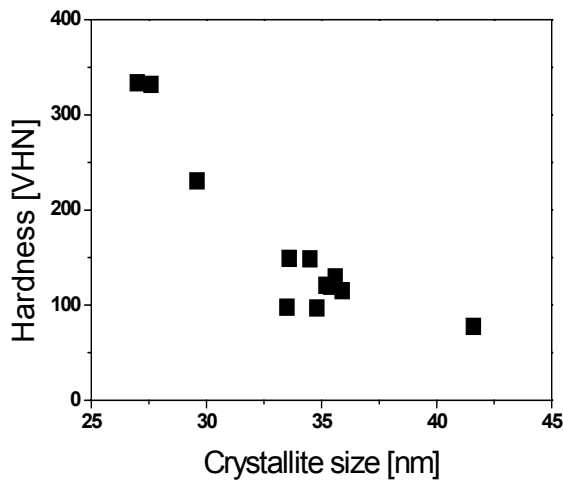


Fig. 14. Variations in hardness as a function of crystallite size for copper electrodeposits.

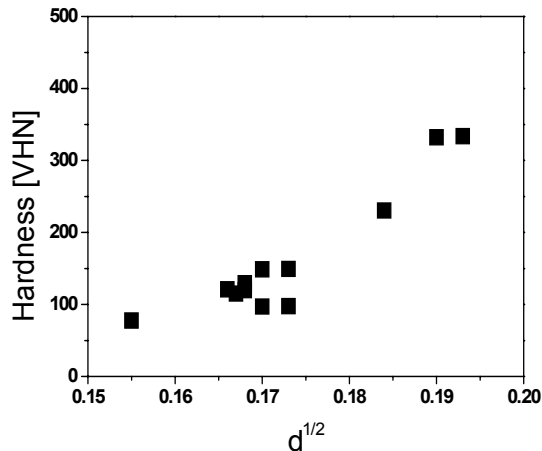


Fig. 15. Variations in hardness as a function of inverse square root of crystallite size for copper electrodeposits.

서와 마찬가지로 황산욕 Cu 전착층의 경우도 Hall-Petch 식을 만족하고 있음을 알 수 있다. 따라서 Cu 전착층은 결정립 미세화가 경화의 기본적인 메커니즘으로 작용하는 것으로 판단된다.

## 5. 결 론

황산욕에서의 Cu 전착에 대하여 전착전류밀도와 첨가제에 따른 전착층의 경도 변화를 분석하였다. 또한 XRD를 이용하여 결정조직과 crystallite의 크기, 그리고 경도 사이의 상관관계를 분석하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 광택제로서 MPSA, Gelatin 및 Thiourea를 선정하여 시험한 결과, MPSA와 Gelatin은 경도가 약 200 VHN 정도까지 상승하였다. Thiourea의 경우 약 350 VHN의 경도값

이 얻어져 가장 높은 경도를 얻을 수 있는 첨가제로 확인되었다.

2) 평활제로서 PEG와 JGB를 선정하여 시험한 결과, JGB는 경도 변화가 크지 않았는데 반하여, PEG는 약 170 VHN 정도까지 상승하였다. 또한, 전착전류밀도가 증가하면 경도도 증가하여 10 A/dm<sup>2</sup>에서는 약 140 VHN이 얻어졌다.

3) MPSA의 첨가농도에 따라 Cu 전착층의 우선배향은 (220)에서 (200)으로 그리고 다시 (111)으로 변화하는 경향을 나타내었다. Gelatin, PEG, 그리고 JGB의 경우에는 MPSA와는 달리 시험한 모든 첨가농도 범위에서 (200) 우선성장배향은 나타나지 않고, 첨가에 의해 주성장면이 (220)에서 (111)으로 변화하였다. 본 연구에서 수행한 모든 첨가제의 경우에 (220) → (200) → (111), 또는 (220) → (111)으로 우선성장면이 변화하는 것을 볼 때, FCC Cu 전착층의 우선성장면은 결정면의 표면에너지 크기에 대한 의존성이 큰 것으로 생각된다.

4) Thiourea를 비롯한 각종 첨가제에서 결정립 크기와 경도 사이의 관계를 조사한 결과, 결정립 크기가 감소할수록 경도는 증가하는 경향을 나타내었다. 그리고 이들 사이에는  $d^{-1/2}$ 과 경도 사이에 직선적인 관계가 존재하여 Hall-Petch 식을 만족하고 있어, Cu 전착층은 결정립 미세화가 경화의 기본적인 메커니즘으로 작용하는 것을 확인하였다.

## 사 사

이 논문은 인하대학교의 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. R. H. Song, J. S. Kim, and S. I. Pyun, *J. Met. Fin. Soc., Korea*, **20**, 154 (1987).
2. C.P. Fabian, M.J. Ridd, and M.E. Sheehan, *J. Hydrometallurgy*, **86**, 44 (2007).
3. K. Kondo, T. Matsumoto, and K. Watanabe, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, 250 (2004).
4. K. G. Jordan and C.W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1251 (1991).
5. Y. Y. Lee, Y. J. Park, B. W. Cho, and J. B. Lee, *Corros. Sci. Tech.*, **1**, 90 (2002).
6. J. S. Kim and H. S. Kim, *Corros. Sci. Tech.*, **6**, 154, (2007).
7. C. Cheung, F. Djuanda, U. Erb, and G. Palumbo, *J. Nanostructured Materials*, **5**, 513 (1995).
8. K. A. Padmanabhan, *J. Mater. Sci. Eng.*, **200**, 304 (2001).
9. B. Szpunar and M. Aus, *J. Magnetism and Magnetic Materials*, **187**, 325 (1998).
10. W. S. Hwang and H. W. Kim, *Corros. Sci. Tech.*, **2**, 243 (2003).

11. W. S. Hwang and W. S. Cho, *Mater. Sci. Forum*, **510**, 1062 (2006).
12. W. S. Hwang and J. J. Lee, *Mater. Sci. Forum*, **510**, 1126 (2006).
13. M. H. Seo, J. S. Kim, S. H. Kim, J. I. Wyi, W. S. Hwang, S. S. Jang, H. K. Jung, and B. S. Chun, *Corros. Sci. Tech.*, **2**, 197 (2003).
14. M. Hakamada, Y. Nakamoto, H. Matsumoto, H. Iwasaki, Y. Chen, H. Kusuda, and M. Mabuchi, *Mater. Sci. Eng. A*, **457**, 120 (2007).
15. J. J. Kim, S. K. Kim, and Y. S. Kim, *J. Electroanal. Chem.*, **542**, 61 (2003).
16. N. D. Nikolic, E. R. Stojkovic, D. R. Djurovic, M. G. Pavlovic, and V. R. Knezevic, *Mater. Sci. Forum*, **352**, 73 (2000).
17. S. R. Lekshmana, *J. Cryst. Growth*, **102**, 542 (1990).
18. A. Ibanez and E. Fatas, *Surf. Coat. Technol.*, **191**, 7 (2005).