



고전류밀도에서의 Benzothiazole 첨가제의 동박 특성에 미치는 영향

우태규^{a,b*}, 강병재^c, 박종재^c, 박일송^{c,d*}

^a 전북대학교 유연인쇄전자전문대학원 유연인쇄전자공학과 · ^b 전북대학교 로스알라모스연구소-전북대학교 한국공학연구소
^c 전북대학교 금속공학과 · ^d 전북대학교 신소재공학부 및 신소재개발연구센터

Effect of benzothiazole additives and properties of copper foils on high current density

Tae-Gyu Woo^{a,b*}, Byeoung-Jae Kang^c, Jong-Jae Park^c, Il-Song Park^{c,d*}

^a Graduate School of Flexible and Printable Electronics, Jeonbuk National University, Jeonbuk 54896, Republic of Korea

^b LANL-CBNU Engineering Institute Korea, Jeonbuk National University, Jeonbuk 54896, Republic of Korea

^c Metallurgy Engineering, Jeonbuk National University, Jeonju, Jeonbuk, 54896, Republic of Korea

^d Division of Advanced Materials Engineering, Research Center for Advanced Materials Development, Jeonbuk National University, Jeonju, Jeonbuk, 54896, Republic of Korea

(Received 29 July, 2022 ; revised 20 August, 2022 ; accepted 22 August, 2022)

Abstract

The electroplating for copper foils has many advantages in economics. During the electroplating, the selection of appropriate additives is needed to manufacture copper foils with various properties. Therefore, it is investigated the initial plating voltage and the properties of copper foil electroplated in the electrolyte with benzothiazole as additives.

The addition of benzothiazole without any additives decreased effectively the initial plating voltage. However, the initial voltage increased when the additives was used in combination with an inhibitor and a leveler along with benzothiazole. Moreover, the voltage tends to increase with the concentration of benzothiazole except for 40 ppm group.

The mixed additives could change not only the initial voltage but also the morphology of crystals on the surface. When benzothiazole is added at 20 ppm or less, it was observed that the clustered crystals existed on the surface, which result in ununiform surface and high roughness value. In addition, the grain size increased with the amount of benzothiazole, but the resistivity decreased. However, when the leveler was added in 20 ppm, the grain size was decreased with the amount of benzothiazole. The size of the crystals could be influenced by the mixing ratio of additives. Therefore, it is necessary to study on the effect of concentration ratio of additives in the future.

Keywords : benzothiazole; copper foil; electroplating; surface roughness; additives.

1. 서 론

최근 제4차 산업혁명 시대의 다양한 산업분야에

*Corresponding Author: Tae-Gyu Woo (Jeonbuk National University)

Tel: +82-63-219-5359, E-Mail: goodman@jbnu.ac.kr

Il-Song Park (Jeonbuk National University)

Tel: +82-63-270-2294, E-Mail: ilsong@jbnu.ac.kr

서 전기 저장장치와 이를 이용한 자동차산업, 신재생에너지산업, IT산업 등의 발전에 핵심부품 중 하나인 이차전지 및 고성능 축전지에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이차전지의 음극소재 중 하나인 동박은 여러 가지 물리적, 전기적 특성이 요구되고 있다. 대표적으로 균일한 표면특성, 연

신율, 인장강도, 전기저항성, 열전도성 등이 요구되고 있다. 일반적으로 동박은 압연박과 전해동박으로 생산이 되고 있으며, 전해동박은 압연박 대비 제품 특성에 맞게 두께, 폭 및 길이 조절이 용이하다. 또한 생산할 수 있는 폭이 압연박 대비 상대적으로 넓고 연속생산공정(Roll to Roll)으로 생산비용이 적게 들어 동박 생산 방식으로 널리 사용되고 있다 [1-5].

동박 생산을 위한 연속공정에서 주로 이용되고 있는 황산-황산구리 전해액은 타 도금욕 대비 낮은 생산비용, 비교적 빠른 도금속도, 낮은 독성, 그리고 도금 후 박막의 균일한 유연성 및 인장강도 등의 장점을 가지고 있어 연속공정 동박 생산 도금욕으로 널리 사용되고 있다 [6-9]. 연속전해동박의 제조공정에서 음극재료로는 타이타늄(Ti) 소재를 주로 사용하고 있다. 타이타늄은 자연 산화피막으로 형성으로 인하여 도금 후 별도의 박리제 없이 음극으로부터 박막을 쉽게 떼어 낼 수 있고 황산-황산구리 전해액 내에서 내부식성이 강하여 사용 후에 많은 처리를 하지 않고 재사용할 수 있다는 장점을 가지고 있다 [10].

전해도금법을 이용하여 고객이 요구하는 다양한 물성의 동박을 제조하는 생산과정에서 기본욕을 변경하여 생산하기에는 유지비용과 공정처리 등의 어려움으로 인하여 일반적으로 전류밀도, 전류파형, 첨가제, 전극 간격, 유속, 온도, 음극 전압, 교반조건 등의 다양한 공정변수를 조절하고 있다. 대표적으로 첨가제를 미세하게 조절을 통하여 동박의 표면, 기계적, 전기적 특성을 제어하는 것이 가능하다 [5, 11-15]. 기본적으로 첨가되는 첨가제는 염화이온에 평활제(leveler), 억제제(inhibiter), 광택제(brightener) 등이 복합적으로 첨가되어 사용되고 있다 [11, 16]. 대표적인 광택제로는 SPS, MPSA, Thiourea, DPS 등의 유기 화합물이 사용되는 것으로 알려져 있으며 [17-19], 억제제로는 젤라틴, PEG, 콜라겐 등의 중합체 계열 유기 화합물이 대표적으로 사용된다 [20, 21]. 평활제는 JGB, HEC, PEI 등 화합물이 주로 사용된다 [22, 23]. 일반적으로 동박의 생산량을 증대시키기 위한 고전류밀도에 적용 가능한 첨가제의 역할은 중요하나 연속생산 공정에서 첨가제에 의한 동박의 표면특성 및 전기적 특성에 대한 연구는 부족하다. 소비자가 요구하는 다양한 특성을 만족하는 제품을 생산하기 위한 여러 가지의 첨가제 개발과 영향에 대한 추가적인 연구가 절실

히 필요하다.

전해도금 공정에서 사용되는 첨가제에 대한 연구결과를 살펴보면 Kim 등[3, 20]은 싸이오요소와 젤라틴은 구리 박막의 부식 방지 및 표면 거칠기를 개선하기 위해 목적으로 사용한다고 하였다. Kim 등[16, 24]은 JGB는 돌출부에 우선적으로 흡착하여 돌출부에서의 구리이온의 전착을 억제하는 동시에, 함몰부에서의 구리이온의 전착을 유도하여 평탄한 구리 도금층을 만든다고 하였다. 또한 JGB 첨가시 결정립의 크기가 감소하고 첨가량에 따라 억제 효과가 다르며, 인가전류량이 일정량 이상 증가한 경우 평활제 효과가 감소한다고 하였다 [6, 25-27]. 또한 Bonou [28] 등은 첨가제로 PEG와 염소이온을 같이 사용하면 구리의 환원반응을 억제하는 효과가 있으며 시간이 지나도 계속 그 효과가 유지되었지만, 단독으로 존재하면 그 효과가 감소한다고 하였다. 이러한 대부분의 연구결과들은 실제 조업조건과는 차이가 있는 10 ASD 이하의 낮은 전류밀도에서 수행되었을 뿐만 아니라, 연속공정에서 사용되고 있는 타이타늄 기지가 아닌 스퍼터링으로 증착한 구리(Cu) 또는 금(Au) 박막을 이용하였다 [3, 11, 20, 29].

이에 본 연구에서는 20 ASD의 높은 전류밀도에서 Benzothiazole를 개별적으로 첨가하여 초기 분극현상과 평활제, 억제제로 알려진 첨가제에 Benzothiazole 첨가제를 복합적으로 첨가하여 분극현상으로 인한 전착층의 표면 특성을 파악하였다.

2. 실험방법

전해도금 제조를 위하여 황산-황산구리 도금욕을 사용하였으며, 다양한 첨가제 중 가속제로는 Benzothiazole를 평탄제는 JGB를 그리고 억제제는 콜라겐을 사용하였다.(표 1) Benzothiazole 개별첨가제에 대한 첨가량 테스트를 진행한 이후 첨가제를 혼합하여 테스트를 진행하였다. 양극으로는 불용성 양극(IrO_2/Ti)을 사용하였으며, 음극으로는 타이타늄 판을 #800~1500까지 순차적으로 연마하여 사용하였다. Benzothiazole 첨가제의 첨가량에 따른 분극전압 측정을 위하여 1 cm^2 크기의 음극을 제조하였으며, 첨가제의 복합 첨가에 대한 영향 평가를 위하여 $50 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 크기의 기판을 사용하였다. 양극과 음극의 거리는 10 cm로 일정하게 유지하였고 도금액 온도는 50

Table 1. Kinds and amount of additives in the electroplating baths.

Chemical Reagent	Composition
Copper(Cu)	50 g/L
Sulfuric acid(H ₂ SO ₄)	100 g/L
Benzothiazole(BT)	0 ~ 60 ppm
Hydrochloric acid(HCl)	0, 40 ppm
Collagen	0, 30 ppm
Janus Green B(JGB)	0, 10, 20 ppm

℃(±0.5 ℃)로 일정하게 유지하였다. 정전류 모드에서 20 ASD(A/dm²)로 진행하였으며, 물성분석을 위하여 12 μm 두께가 되도록 전착시켰다. 도금층의 표면형상 관찰과 결정립 크기를 분석하기 위하여 주사전자현미경(FESEM, SU-70, Hitachi, Japan), X선 회절분석기(Dmax III-A type, Rigaku Co., Japan)를 사용하였다. 4극 탐침법(CMT-SR1000N, AIT, Korea)장치를 사용하여 비저항을 측정 하였고 도금층 표면조도 측정은 표면조도측정기(SJ-400, Mitutoyo, Japan)를 활용하여 4 mm 길이에 대하여 측정하였다. 도금층의 비저항, 표면조도 측정은 각각의 조건에서 6회 측정하였고 측정된 결과는 Minitab 프로그램을 사용하여 통계 처리하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 개별 첨가제의 초기 전압

그림 1은 첨가제를 첨가하지 않은 황산-황산구리 기본욕에 Benzothiazole(BT)의 농도를 달리하여 초기 0.2초 전해도금을 진행하는 동안의 전압 변화를 나타낸 결과이다. BT의 첨가시 첨가제를 투여하지 않은 무첨가군 대비 전압은 낮게 나타나고 있다. 가속제인 BT는 구리이온의 이동을

원활하게 하여 전압을 낮추는 역할을 하는 것으로 생각된다. 첨가 농도별로는 첨가량이 5 ~ 20 ppm인 경우에는 무첨가군 대비 점차 초기 전압이 낮아지며, 첨가량이 30 ppm 이상인 경우 전압이 증가하는 현상을 보이고 있다. 그러나 40 ppm을 첨가한 조건에서도 무첨가군 대비 전압이 높게 형성되지는 않았으나, 도금이 진행되면서 전압을 폭이 높게 형성되고 있다. 반면 20 ppm을 첨가한 조건에서는 가장 낮은 초기전압과 도금이 진행되는 동안 전압의 변화폭이 가장 적게 나타났다.

그림 2는 BT첨가제의 첨가량을 달리하여 0.2 초 동안 도금한 표면을 관찰한 결과이다. 첨가제를 첨가하지 않은 무처리 군(con.) 뿐만 아니라 모든 조건에서 기지 표면의 결함이 있는 부분에 초기 결정 생성이 증점적으로 이루지고 있으며, 표면전체에 고르게 초기 결정이 형성되기 보다는 군집형으로 형성이 되고 있는 것을 볼 수 있다. 결정의 모양은 뭉치는 현상으로 완벽한 구형은 아니지만 구형 및 타원형의 형태를 보이고 있다. 또한 결정이 형성되어 있는 표면에 거미줄처럼 사방으로

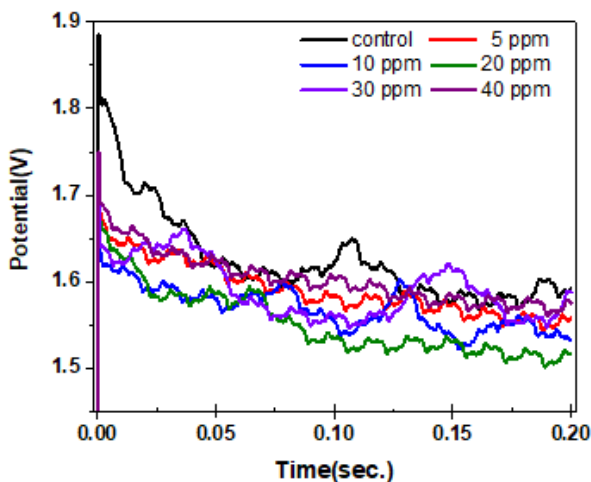


Fig. 1. Potential performance of the electrolyte at benzothiazole additive with different concentrations.

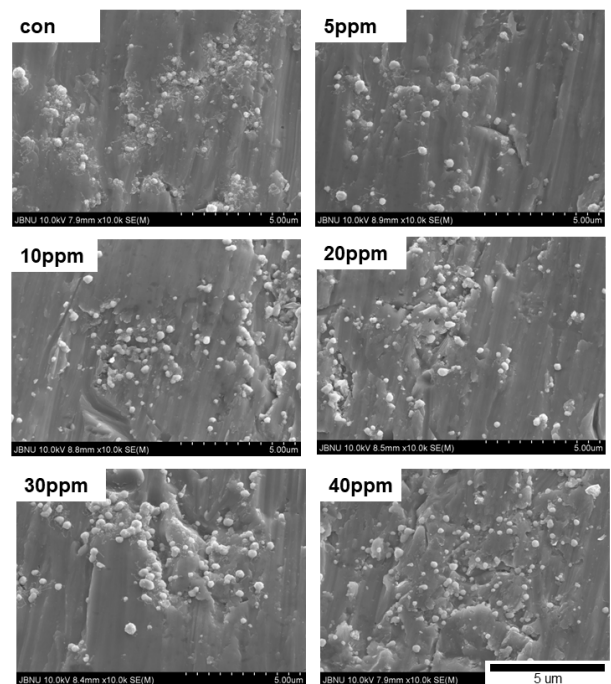


Fig. 2. SEM images of titanium surface tilted by 30°. Coppers were plated for 0.2 seconds at the addition of various benzothiazole concentrations.

Table 2. Additives conditions of copper plated for 12 μm copper foil.

No	Composition(ppm)			
	BT	JGB	Collagen	Cl ⁻
(a)	0	10	30	40
(b)	20	10		
(c)	40	10		
(d)	60	10		
(e)	20	20		
(f)	40	20		

그물모양의 구리 결정이 표면에 형성되고 있어 초기 구리 결정이 형성되고 이온이 표면을 이동하다 에너지가 높은 곳에서 응집되어 결정으로 성장해 나가며, 결정과 결정이 서로 연결되어 표면을 채워가는 것을 확인 할 수 있다.

BT 첨가제와 억제제, 평활제와의 상호관계를 확인하기 위하여 기존 연구결과를 고려하여 염화이온은 첨가량에 따라 전압이 변화가 적은 40 ppm을 선정하였고, 억제제인 콜라겐의 경우에는 초기 전압이 높은 30 ppm을 선정하였다. 또한 평탄제인 JGB는 응집현상이 다소 적은 10 ppm, 20 ppm을 선정하였다. 표 2는 복합첨가제의 조건을 나타낸 것이다.

그림 3은 JGB 10 ppm, 콜라겐 30 ppm, 염화이온 40 ppm을 첨가하고 BT를 0 ~ 60 ppm을 첨가하여 초기 0.2초간 도금하는 동안의 전압 변화를 나타낸 것이다. BT를 단일로 첨가한 경우에는 무첨가 경우에는 BT를 첨가하지 않은 조건 대비 초기 전압이 낮았으나, BT를 제외한 다른 첨가제를 첨가한 기본 조건에 BT를 추가적으로 첨가할 경우 전압이 높아졌음을 확인할 수 있다. 다른 첨가제와의 경쟁 및 상호작용을 통하여 전해도금에 전반적으로 영향을 미치고 있기 때문으로 생

각된다. BT의 첨가량별 변화를 보면 20 ppm 대비 40 ppm 첨가한 경우 전압이 감소하였으나, 첨가량이 60 ppm인 경우 증가됨을 확인 할 수 있으며, 20 ppm의 경우 평활제 및 억제제와의 상호작용에서 BT 첨가제의 가속제 역할이 다소 낮게 작용하여 전압이 높았으나, 40 ppm 첨가제에서는 가속제의 역할이 좀 더 우세하여 전압이 감소하였고, 첨가량이 많아지는 경우 첨가제가 도금층 내에 혼입 및 에너지가 높은 층에 먼저 달라붙어 도금을 방해하기에 오히려 전압이 증가되는 것으로 판단된다.

그림 4는 0.2초간 도금된 표면의 이미지이다. 그림 3에서 확인 한 것처럼 BT를 20 ppm(b)를 첨가한 경우 표면 일부에서 결정이 뭉쳐서 성장하고 있으며 주변에 거미줄처럼 보이는 결정의 줄기가 뻗어나오고 있는 모습을 관찰 할 수 있다. BT첨가제를 40 ~ 60 ppm 첨가한 경우 결정이 표면에 좀 더 고르게 분포하고 있는 것으로 보이나, 저배율에서 확인 한 결과 큰 차이점은 없다.

그림 5와 6은 12 μm 두께로 구리층을 도금한 표면을 관찰할 이미지로 저배율($\times 1,000$)은 그림 5에 고배율($\times 10,000$)을 그림 6에 나타내었다. 첨가량을 달리하여 BT를 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우를 비교하여도 표면의 특성을 구분하기가

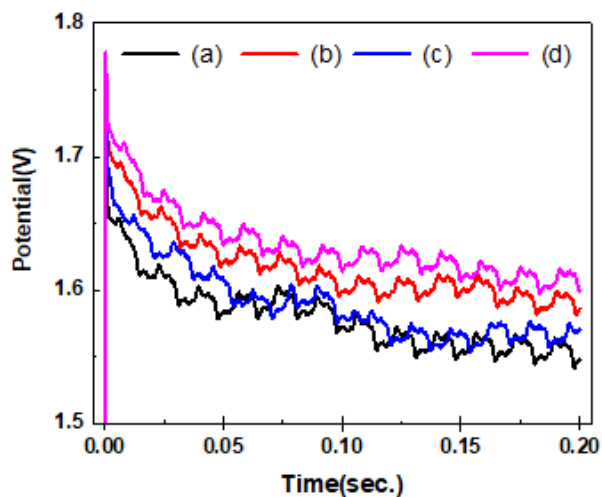


Fig. 3. Potential performance of copper were plated for 0.2 seconds at various addition concentrations of the benzothiazole additive.

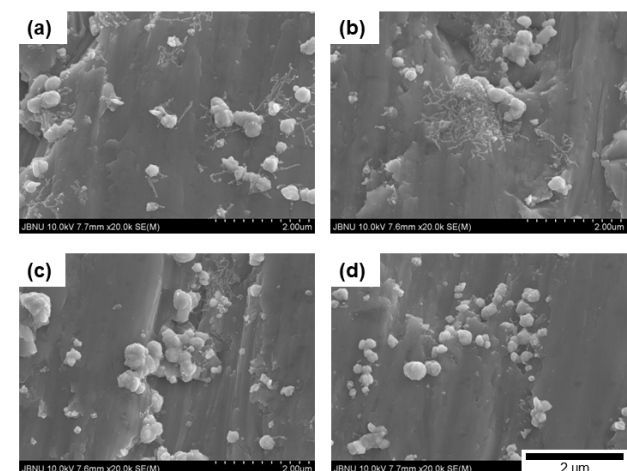


Fig. 4. SEM images of titanium surface tilted by 30°. Coppers were plated for 0.2 seconds at the addition of various additives concentrations.

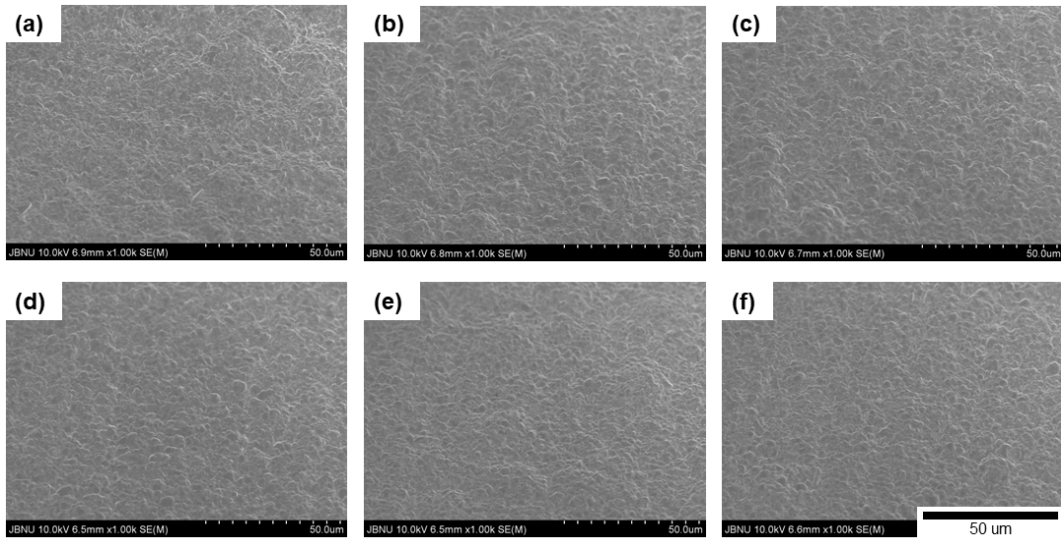


Fig. 5. SEM images(low magnification) of copper foil tilted by 30°. Copper foils were plated for 12 µm at the addition of various additives concentrations.

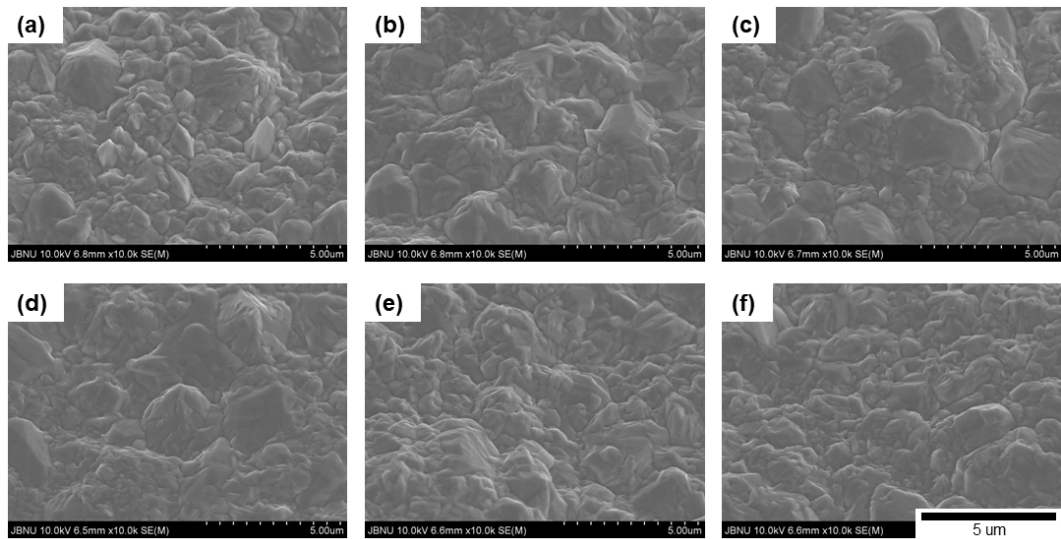


Fig. 6. SEM images(high magnification) of copper foil tilted by 30°. Copper foils were plated for 12 µm at the addition of various additives concentrations.

어려울 정도로 비슷하였으나, 저배율(×100, ×200)로 표면을 관찰한 결과(그림 7) BT의 첨가가 없는 군(a)에서 표면 일부에 균집형으로 결정들이 뭉치는 현상이 관찰되었으며, 40ppm을 첨가한 군(c)에서 이러한 현상이 현저히 감소하였다. 또한 평활제를 20 ppm 첨가한 (e), (f)군에서는 이러한 현상이 일어나지 않았다. 평활제, 억제제 및 가속제간의 상호작용으로 인하여 표면에서의 결정 성

장이 균일하지 못함을 확인 할 수 있었으며, 상호간의 비율에 따라서도 표면 형상이 달라질 수 있음을 확인 할 수 있었다.

그림 8은 도금면(M면)의 표면조도(Rz) 측정 결과이다. BT 첨가에 의하여 조도 감소효과가 나타

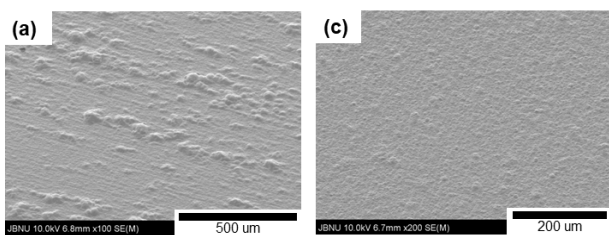


Fig. 7. SEM images of copper foil tilted by 30°.

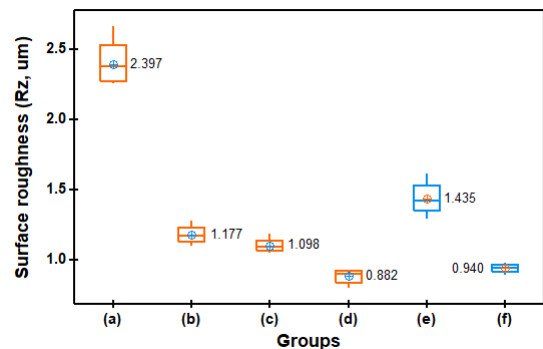


Fig. 8. Surface roughness of copper foil(matte layer) at the of various conditions.

나고 있으며, 첨가량이 20 ~ 60 ppm까지 증가될 수록 조도는 감소하였다. BT첨가제를 첨가하지 않고 3가지 첨가제를 첨가한 조건(a) 대비 동일조건에서 BT를 20 ppm 복합적으로 첨가한 경우(b)에 표면조도(Rz)값이 50.9% 감소하였다. 그리고 20 ~ 60 ppm 범위에서 첨가한 경우 표면조도 감소 폭은 좁지만 유의한 차이를 보이고 있다(p-value : 0.000). BT와 평활제인 JGB첨가제 비율에 대한 분석을 위한 (b), (f) 조건에서 비율은 2:1로 같은 조건이나 JGB 첨가량이 많은(f) 조건에서 표면조도 감소효과가 더 크게 나타나고 있다. 또한 (c), (f)조건 비교 시 BT의 농도비가 높다고 무조건적으로 표면조도를 감소시키는 것은 아님을 확인할 수 있다. 따라서 적정량의 첨가량과 농도비의 정립이 필요함을 시사하고 있다. 다양한 물성을 고려하여 제품에 필요한 조건을 확립하기 위한 최적의 적정량과 관리범위에 대한 연구는 추가적으로 필요할 것으로 판단된다.

그림 9는 도금면(M면)에 대한 비저항을 측정 한 결과이다. 표면조도의 감소와 유사한 패턴을 보이고 있으며, BT 무첨가(a) 조건 대비 20 ~ 60 ppm 첨가한 (b) ~ (d) 조건에서 점진적으로 비저항이 감소하고 있다. JGB를 20 ppm 첨가한 (e), (f) 조건의 경우 10 ppm 첨가한 (b)조건과 유의한 차이가 없었으나(p-value : 0.114), (c) 조건과의 유의한 차이를 보이고 있다(p-value : 0.001). 이는 일정량 이상의 BT 첨가제의 첨가량과 첨가비율에 의한 영향으로 보인다.

그림 10은 동일한 표면조도를 가지고 있는 타이타늄 기지와 분리한 면(S면)에 대한 비저항을 측정 한 결과이다. M면과 유사한 경향을 보이고 있으며, 동일 조건에서의 도금면과 분리면에 대한 비저항에 대한 유의차는 없었다. 이는 표면조도에 의한 영향력 보다는 첨가제에 의한 결정구조에 대한 영향력이 비저항을 감소시키는 영향력이 더 크

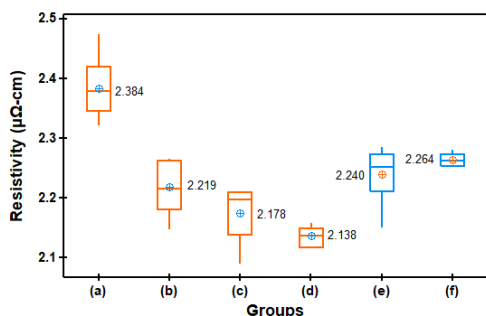


Fig. 9. Resistivity of electroplated copper layer with additives concentrations in the solutions. (matte layer)

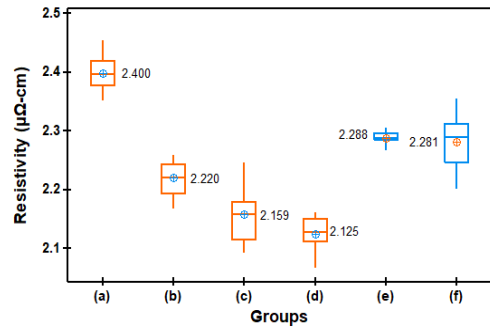


Fig. 10. Resistivity of electroplated copper layer with additives concentrations in the solutions. (shiny layer)

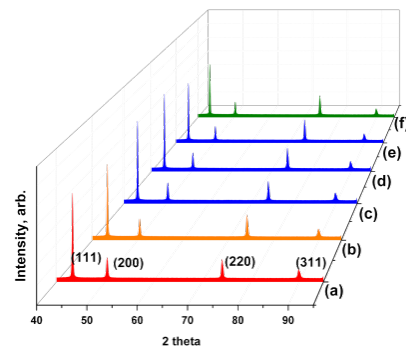


Fig. 11. XRD analysis of copper layer with various additives concentrations in bath solutions.(matte layer)

다 할 수 있다.

도금층의 결정구조를 확인하기 위하여 XRD 분석한 결과를 그림 11에 나타내었다. 측정결과 모든 실험 조건에서 (111) 방위의 피크가 가장 강하게 나타났으며 피크의 강도 또한 비슷한 양상을 보이고 있다. 피크의 강도로만 결정의 변화를 확인하기 어려워 결정성장 방위에 대하여 좀 더 구체적인 분석을 위하여 Yoshimura [30] 등이 제안한 orientation index(M) 분석법을 이용하여 분석한 결과를 그림 12에 나타내었다. (111) 면을 갖는 시편의 경우 다음과 같은 방법으로 orientation index(M)를 계산되었다.

$$IFR(111) = \frac{IF(111)}{\{IF(111) + IF(200) + IF(220) + IF(311)\}}$$

$$IR(111) = \frac{I(111)}{\{I(111) + I(200) + I(220) + I(311)\}}$$

$$M(111) = \frac{IR(111)}{IFR(111)}$$

IF(111)은 JCPDS cards에서의 XRD 강도이며 I(111)은 실험값이다. 만약 M값이 1보다 큰 수를 가지고 있으면, 이것은 (111)면에 평행한 우선방

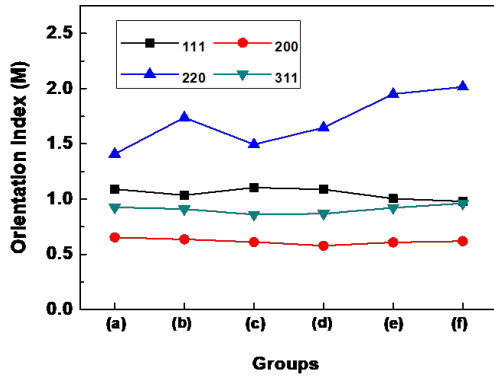


Fig. 12. Orientation index (M) of copper layer with various additives concentrations in bath solutions. (matte layer)

위를 가지는 것이고, M값이 1보다 작은 값을 가지는 경우에는 우선방위가 감소한다는 것을 나타낸다.

우선성장방위로는 모든 조건에서 (220)에 평행하게 결정들이 성장하고 있음을 확인 할 수 있으며, 조건간의 결정의 우선성장 방위에는 차이가 없으나, (220) 방위로의 성장의 상대적 강도에는 차이를 보이고 있다.

결정의 크기를 확인하기 위하여 XRD분석 장비를 이용하여 측정된 결과를 Scherrer식으로 알려져 있는 식 (1)을 이용하여 결정립 크기를 구하였고 [31, 32], 이 결과를 그림 13에 나타내었다. 여기서 λ는 XRD 장비의 구리 타겟 파장 0.154056 nm, B는 시편에서 각각 측정된 반가폭, θ는 회절 피크의 위치의 2θ의 반절인 값이다.

$$t = \frac{0.89 \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta}$$

BT첨가제를 40 ppm 첨가한(d) 조건에서 결정의 크기가 가장 크게 나타나고 있으며 결정의 크기와 표면의 조도의 경향성이 비슷하게 나타나고 있어 결정의 크기가 큰 경우에 표면에서의 조도가

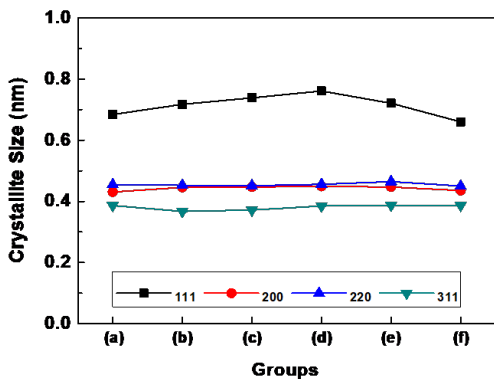


Fig. 13. Crystallite size evolution of electroplated copper layer with additives concentrations in the solutions.

감소되고 있다. 또한 도금층의 비저항이 감소한 경향과도 유사하다.

4. 결 론

도금 현장에서 사용되고 있는 고전류밀도 전해도금 조건에서 가속제 첨가에 의한 표면 특성, 구조적 특성 변화를 확인하기 위하여 Benzothiazole의 양을 변화시켜 첨가한 후 도금층에 대한 연구를 진행하였다.

1. Benzothiazole 첨가제를 단독으로 첨가한 경우에는 초기의 도금 전압을 낮추는 효과가 있으나, 억제제, 평활제 등과 복합적으로 첨가한 경우에는 무첨가 조건 높은 전압을 보이고 있다. 첨가량을 40 ppm 첨가한 경우에 20 ppm 대비 전압이 감소하였으나 60 ppm을 첨가한 경우 전압이 증가하였다. 이는 첨가량에 따라 또는 첨가제의 혼합비에 따라 초기 전압을 조절할 수 있음을 확인 할 수 있었다.
2. 첨가제를 복합적으로 첨가한 경우 초기 전압의 변화 뿐만아니라 표면에서의 변화도 발생하는데 benzothiazole의 첨가량이 20 ppm 이하인 경우 표면에서 균집형 결정들이 존재하여 표면이 균일하지 못하고 조도가 높게 되는 현상이 관찰되었다. 첨가제 간의 혼합비의 조절이 중요하며, 이러한 혼합비로 인하여 결정의 크기가 감소 또는 증가되기도 한다.
3. 복합 첨가 조건에서 Benzothiazole 첨가량이 증가할수록 결정립의 크기가 증가한 경우 도금층의 비저항이 감소하였다. 그러나 평활제를 10 ppm에서 20 ppm으로 증가한 경우에는 Benzothiazole의 첨가량이 증가할 경우 오히려 결정립의 크기가 감소하였다. 첨가제간의 농도가 달라지면 조건에 맞는 비율농도가 달라지기에 향후 비율별 농도 영향에 대한 연구가 필요할 것으로 보인다.

REFERENCES

[1] B. S. Min, W. S. Chung, I. G. Kim, Effect of frequency on properties of film in Cu

- electroplating using square pulse current, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, 40 (2002) 1281-1286.
- [2] S. H. Lee, N. J. Park, Effect of film thickness and annealing temperature on twin formation and annealing texture of Cu films, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, 45 (2007) 377-382.
- [3] M. H. Kim, H. R. Cha, C. S. Choi, J. M. Kim, D. Y. Lee, The influence of gelatin additives on the mechanical properties of electrodeposited Cu thin films, *Korean J. Met. Mater.*, 48 (2010) 884-892.
- [4] T. G. Woo, The effects of bis(3-Sulfo-Propyl)di-sulfide (SPS) additives on the surface morphology and mechanical properties of electrolytic copper foil, *Korean J. Met. Mater.*, 54 (2016) 681-687.
- [5] T. G. Woo, I. S. Park, Changes in electrical properties of copper-plated layer by organic additives on high current density, *Korean J. Met. Mater.*, 58 (2020) 41-48.
- [6] T. G. Woo, J. J. Park, I. S. Park, Initial behavior of additives and mechanical properties of copper foils on high current density, *Korean J. Met. Mater.*, 59 (2021) 304-313.
- [7] C. C. Hu, C. M. Wu, Effects of deposition modes on the microstructure of copper deposits from an acidic sulfate bath, *Surf. Coat. Tech.*, 176 (2003) 75-83.
- [8] N. Ikemiya, S. Miyaoko, S. Hara, In situ observations of the initial stage of electrodeposition of Cu on Au(100) from an aqueous sulfuric acid solution using atomic force microscopy, *Surf. Sci.*, 327 (1995) 261-273.
- [9] T. G. Woo, I. S. Park, K. H. Jung, K. S. Son, R. Song, M. H. Lee, Y. K. Hwang, K. W. Seol, The influence of additives on the mechanical properties of electrodeposited copper foils, *Korean J. Met. Mater.*, 50 (2012) 237-242.
- [10] M. H. Lee, E. K. Park, T. G. Woo, I. S. Park, Y. M. Yoon, K. W. Seol, The effect of various electrolyte concentrations on surface and electrical characteristic of the copper deposition layer at anodizing of titanium anode, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, 46 (2008) 747-754.
- [11] C. M. Park, U. H. Lee, H. J. Lee, Control of impurity concentrations in copper electrodeposits by using an organic additive, *Korean J. Met. Mater.*, 54 (2016) 469-474.
- [12] P. V. Brande, R. Winand, Nucleation and initial growth of copper electrodeposits under galvanostatic conditions, *Surf. Coat. Technol.*, 52 (1992) 1-7.
- [13] Z. Zhou, T. J. O'Keefe, Electrodeposition of copper on thermally oxidized 316 L stainless steel substrates, *J. Appl. Electrochem.*, 28 (1998) 461-469.
- [14] M. L. Sartorelli, A. Q. Schervenski, R. G. Delatorre, P. Klaus, Cu-Ni thin films electrodeposited on Si: composition and current efficiency, *Phys. Stat. Sol.*, 187 (2001) 91-95.
- [15] J. J. Yang, Y. L. Huang, K. W. Xu, Effect of substrate on surface morphology evolution of Cu thin films deposited by magnetron sputtering, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2007) 5574-5577.
- [16] H. C. Kim, J. J. Kim, Through-silicon-via filling process using Cu electrodeposition, *Kor. Chem. Eng. Res.* 54 (2016) 723-733.
- [17] S. K. Kim, J. J. Kim, Superfilling evolution in Cu electrodeposition: dependence on the aging time of the accelerator, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7 (2004) C98.
- [18] S. K. Cho, S. K. Kim, J. J. Kim, Superconformal Cu electrodeposition using DPS: a substitutive accelerator for Bis(3-sulfopropyl) disulfide, *J. Electrochem. Soc.*, 152 (2005) C330.
- [19] S. Choe, M. J. Kim, H. C. Kim, S. K. Cho, S. H. Ahn, S. K. Kim, J. J. Kim, Degradation of bis(3-sulfopropyl) disulfide and its influence on copper electrodeposition for feature filling, *J. Electrochem. Soc.*, 160

- (2013) D3179.
- [20] M. H. Kim, H. R. Cha, C. S. Choi, H. S. Kim, D. Y. Lee, Effects of gelatin additives on the microstructures and corrosion properties of electrodeposited Cu thin films, *Korean J. Met. Mater.*, 48 (2010) 757-764.
- [21] J. W. Gallaway, M. J. Willey, A. C. West, Copper filling of 100 nm trenches using PEG, PPG, and a triblock copolymer as plating suppressors, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) D287.
- [22] Y. Cao, P. Taephaisitphongse, R. Chalupa, A. C. West, Three-additive model of superfilling of copper, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) C466.
- [23] S. K. Kim, D. Josell, T. P. Moffat, electrodeposition of Cu in the PEI-PEG-Cl-SPS additive system: reduction of overflow bump formation during superfilling, *J. Electrochem. Soc.*, 153 (2006) C616.
- [24] D. J. Park, Master Thesis(in Korean), Effect of solution type and additives on morphology of electrodeposition dendritic Cu powder, Pusan National University, Pusan (2017) p. 24.
- [25] Y. H. Jeong, Master's Thesis(in Korean), Influence of organic additives and microstructure on thickness uniformity and undercut for PCB copper electrodeposits, Dong-A National University, Busan (2017) 27-37.
- [26] M. H. Lee, J. K. Cho, A study on the additive decomposition generated during the via-filling process, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.*, 46 (2013) 153-157.
- [27] T. G. Woo, I. S. Park, Effects of JGB additives on the microstructures and electrical properties of electroplated copper foil, *Korean J. Met. Mater.*, 59 (2021) 404-411.
- [28] L. Bonou, M. Eyraud, R. Denoyel Y. Massiani, Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution: direct current study supported by non-electrochemical measurements, *Electrochim. Acta*, 47 (2002) 4139-4148.
- [29] S. H. Huh, H. J. Jeon, H. S. Soo, Y. S. Song, S. K. Lee, H. J. Lee, U. H. Lee, Effect of microstructural evolution on electrical properties of the copper electrodeposits for ULSI, *Korean J. Met. Mater.*, 52 (2014) 943-948.
- [30] S. Yoshimura, S. Yoshihara, T. Shirakashi, E. Sato, Preferred orientation and morphology of electrodeposited iron from iron(II) chloride solution, *Electrochim. Acta*, 39 (1994) 589-595.
- [31] B. D. Cullity, S. R. Stock, *Elements of X-ray diffraction*, third ed., Pearson Education, New Jersey (2001) 170.
- [32] S. H. Lee, N. J. Park, Texture evolution according to the film thickness of annealed Cu films deposited by sputtering and electro-deposition, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, 44 (2006) 556-561.