한국표면공학회지
Journal of the Korean Institute of Surface Engineering
Vol. 24, No. 3, September, 1991
〈연구논문〉

맥동전류에 의한 구리도금의 수학적 모델링

이철경*, 손헌준**, 강 탁***

* 한국동력자원연구소
** 서울대학교 공과대학 자원공학과
*** 서울대학교 공과대학 금속공학과

Mathematical Modeling of Copper Plating with Pulsed Current

Lee, C. K.*, Sohn, H.**, and Kang, T.***

* *Korea Institute of Energy and Resources*
** *Department of Mineral and Petroleum Engineering, Seoul National University*
*** *Department of Metallurgical Engineering, Seoul National University*

Abstract

A mathematical model is presented to describe the current distribution on a rotaing disk electrode under the galvanostatic pulse conlitions. A numerical technique by finite difference method to the transient convective diffusion equation, coordinate transformation and separation of variables to Laplace equation, and an iterative algorithm to solve the above equations simtltaneously with approximate boundary conditions were developed. An experimental investigation based on copper deposition in a copper sulfate-sulfuric acid system was performed and satisfactory agreement was obtained between expermental and theoretical current distribution.

The current distribution of copper deposition is secondary current distribution within the experimental conditions. Dimensionless variables, N and J as well as Wagner number were used to determine the criteria for the uniformity of current distribution.

1. 서 론

전자산업의 급격한 발달로 인하여 전해공정에 고도의 정밀한 정류기를 사용하게 되고 특히 도금공정에 다양하고 정확한 형태의 전류 혹은 전압을 적용한 연구가 증가하고 있으며 실제 공정에도 폭넓게 응용되고 있다[1]. 일정한 주기와 다양한 파형을 갖는 전류 혹은 전압, 즉 맥동전류 혹은 전압에 의한 전기도금법은 낮은 과전압하에서 직류를 이용한 도금법에 비해 빠른 전착속도를 갖고 있으며 미세하고 치밀한 전착층을 얻을 수 있는 장점 때문에[1,2] 최근 금[2-6], 은[7-8], 구리[9-11], 아연[12-13], 그리고 니켈[14] 등과 같은 금속도금과 크롬-코발트[15], 주석-납[16], 구리-니켈[17], 팔라듐-니켈[18], 그리고 니켈-크롬[19]등과 같은 합금도금에 적용하여 전착층의 물리적 성질, 전착기구, 전착특성, 그리고 물질이동에 대한 연구가 많이 진행되었다.

일반적으로 맥동도금법(pulse plating)은 직류도금에 비해 앞에서 언급한대로 표면상태가 치밀해질 뿐만아니라 전기전도도, 내마모성, 그리고 수소취성

등의 물리적 성질이 개선된다고 한다[20-23]. 특히 구리는 전기적 성질 때문에 인쇄회로기판(printed circuit board)등과 같은 전자산업의 부품소재로서의 역할이 커지고 있으며, 맥동도금법으로 미세하고 치밀하면서 접착력이 좋은 전착층을 얻을 수 있고 비교적 전기화학적 특성이 잘 구명되어 있어 맥동도금의 이론적인 해석에 대한 연구의 대상[11,24]이 되고 있다.

맥동도금에 의해 전착층의 물리적인 성질의 향상에 대한 연구와 병행하여 맥동도금의 도금속도와 물질이동에 대한 이론적인 연구도 아울러 진행되었다. 물질이동에 대한 모델은 크게 확산모델과 대류-확산모델로 나눌 수 있으며, 반경방향의 대류를 고려하지 않는 기존의 모델은 전류밀도가 전극표면 전체에 걸쳐 일정하다는 가정하에서 세워져 있지만 실제적으로 맥동전류 혹은 전압에서의 전해시 이 가정은 잘 맞지 않게 된다[25]. 또한 농도나 전류밀도는 과전압에 따라 변화하고 이러한 현상은 기존의 해석적, 수치해석적 방법으로는 설명할 수 없으며 전류의 불균일성에 대한 모델은 전극과 전해조의 구성에 따라 달라지며 도금방법에 따라 다른 비선형 경계조건을 만족하여야 하므로 모델의 해를 구하는 작업은 매우 어려운 일이다.

국부전류밀도의 불균일성에 대한 원인과 일반적인 특징에 대한 연구에서 Newman[24,26]과 Ibl[27]은 회전원판전극과 같이 잘 알려진 간단한 전극구조와 직류도금에서 물질전달과 전류분포에 대한 모델과 해석해 혹은 근사해를 조사하고 전위분포에 대해 전위 이론(potential theory)을 적용하여 Laplace식을 유도하고 근사해를 구하였으며, 전류분포가 용액의 저항에 의해 영향을 받는 일차전류분포, 전극표면에서의 전기화학 반응에 의해 영향이 포함되는 이차전류분포, 그리고 농도과전압의 영향이 포함된 삼차전류분포의 특징을 정의하고 여러 수치해석 방법을 조사하였다.

또한 Yen 과 Chapman[28]은 회전원판전극에서 정상상태이고 이온이동(ion migration)과 용액 중 화학반응이 존재할 때 물질수지식을 직교배열법으로 차분화하고 Laplace식을 급수형태로 구하여 국부전류, 농도 및 전위분포를 계산하였다. 그리고 Wan과 Cheh[25]는 구리 회전원판전극에 사각파형의 맥동전류 혹은 전압을 가할 때 직교배열법과 변수분리법으로 전류밀도를 구하고 실험적으로 확인하였다. Alkire등[29]은 유한요소법을 이용하여 수평전극의 전착층 모양을 예측하는 연구를 수행하였으며, Prentice[30]는 사각전극의 모서리(edge) 에서의 물질수지 모델을 수립하고 유한 차분법으로 전착층의 불균일성에 대한 예측을 하였다.

본 연구에서는 맥동도금에 대한 모델식을 유도하고 불균일성의 지표로서 무차원 변수를 정의하고 균일한 전착층을 얻기 위한 조건등을 고찰하여 실제 공정에의 응용에 대한 자료를 제공하고자 하였다.

2. 맥동도금의 수학적 모델

맥동도금에서의 전류분포를 예측하는 모델 식들은 확산층 내의 물질수지식과 용액중에서의 Laplace식 그리고 과전압 식들로 대별할 수 있다. 물질수지식은 전극형태에 따라 다르게 정의되는 좌표계에서 편미분방정식의 형태가 되어 해석적인 방법으로 농도의 분포를 구할 수 없어 유한차분법, 유한요소법, 직교배열법, 경계요소법 등과 같은 수치해석적 방법을 이용한다.

본 연구에서는 유체의 속도분포가 잘 알려진 회전원판전극을 대상으로 대류와 확산을 고려한 물질수지식을 적용하고 이 편미분방정식을 유한차분법을 이용하여 행렬로 분해하여 농도분포를 구하고 전위분포는 좌표변환과 변수분리법을 적용하여 급수형태로 구하였다. 이로부터 물질수지식, Laplace식 및 각 과전압의 관계를 동시에 만족하는 국부전류밀도를 예측하고자 하였다.

2.1. 확산층 내의 물질수지식

원통좌표계에서 확산층 내의 금속 이온에 대한 물질수지는 (a) 회전원판전극 (RDE)이 층류를 만족하는 일정한 속도로 회전하고, (b)부피가 매우 큰 전해조에서 반응을 하며, (c)상대전극(counter electrode, CE)과 RDE의 면적비를 매우 크게 하고, (d)두 전극사이의 간격이 확산층 두께에 비하여 매우 넓으며, (e) 전해액의 Peclet 수가 변경 방향의 확산을 무시할 수 있을만큼 크고, (f)자연 대류와 이온 이동효과를 무시할 수 있을만큼 지지전해질이 많을 때, 식(1)과 같이 쓸 수 있으며[24],

$$\frac{\partial C}{\partial t} + V_r \cdot \frac{\partial C}{\partial r} + V_z \cdot \frac{\partial C}{\partial z} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \qquad (1)$$

여기서 C는 금속이온의 농도, D는 확산계수를 나타내며 V_r과 V_z 는 각각 반경과 축방향의 유체속도를 의미한다. 초기 및 경계조건은 식(2)부터 식(5)까지 표현된다.

초기조건 1 : t = 0, r > 0, z > 0 에서 $C = C_b$ (2)

경계조건 1 : z = ∞, t > 0 에서 $C = C_b$ (3)

경계조건 2 : z = 0, t > 0 에서 $-D(\partial C/\partial z) = i/nF$ (4)

경계조건 3 : r = 0, t > 0 에서 $(\partial C/\partial r) = 0$ (5)

여기서 C_b, n와 F는 각각 bulk에서의 농도, 반응에 참여하는 전자수 및 Faraday상수이다.

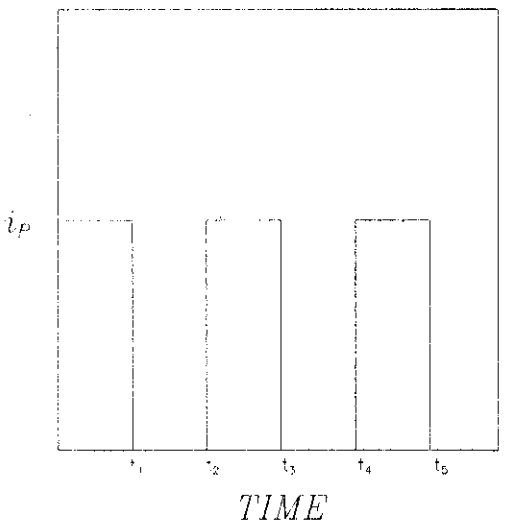

Fig. 1 A schematic diagram for applied pulsed current.

그리고 경계조건 2에 있는 국부전류밀도, i 는 맥동전류나 맥동전압과 관계되며, Fig. 1에서와 같이 사각파형 형태의 맥동전류밀도를 일정한 크기, i_p의 음극전류(cathodic current)로서 통전후 단전을 반복하는 맥동도금 시스템의 모델링을 수행하였다. 이때 전류 혹은 전압을 시간에 따라 변화하는 경우 전극과 전해액의 경계에서 축전기 (capacitor)의 역할을 하는 전기이중층의 영향에 의하여[1] 통전시간의 처음과 끝에서 각각 충전과 방전현상이 일어나 맥동사각파형을 왜곡시킨다. 통전시간 및 단전시간을 msec 이상으로 하여 맥동도금을 수행하면 Puippe 등[31]이 제안한 방법에 따라 계산한 결과 충전 및 방전에 소요되는 전체시간은 대략적으로 맥동주기의 2% - 5%이므로 맥동 사각파형의 왜곡되는 정도는 무시할 수 있음을 알 수 있다. 맥도주기를 1 *msec* 이상으로 하여 실제 도금실험 수행하였고 오실로스코프로 확인한 결과 맥동사각파형은 거의 왜곡되지 않으므로 전기이중층의 충전 및 방전효과를 무시하고 모델링을 수행하였다.

따라서 전류밀도, i_p크기의 맥동사각파형을 가하는 경우 i_p는 국부전류밀도 i 를 전극표면적에 대해 적분한 후 전극표면적으로 나눈 값과 같다.

통전시간 ($0 < t \le t_1, t_2 < t \le t_3, t_4 < t \le t_5$) 에서

$$i_p = \frac{2}{r_0^2}\int_0^{r_0} i\, r \cdot dr \tag{6}$$

단전시간 ($t_1 < t \le t_2, t_3 < t \le t_4, t_5 < t \le t_6$) 에서

$$0 = \int_0^{r_0} i \cdot r \cdot dr \tag{7}$$

여기서 r_0는 원판의 반경이고, 유체의 흐름을 층류조건을 만족하는 경우 반경(r)과 축(z) 방향의 유체속도, V_r및 V_z는 식(8)과 같다고 Levich는 제안하였다[32].

$$V_r = arz\omega^{3/2}\upsilon^{-1/2},\quad V_z = -az^2\omega^{3/2}\upsilon^{-1/2} \tag{8}$$

여기서 a는 상수, ω는 회전원판의 각속도 그리고 υ 는 동적점성도이다.

2-2. 용액 중의 전위분포

용액 중의 농도가 일정하고 확산층 내의 농도가 변화하는 시간보다 변화하는 시간이 짧다고 가정하면 전위, Φ는 다음과 같이 원통좌표계에서의 Laplace 식을 만족하며 [26, 27]

$$\nabla^2 \Phi = 0 \tag{9}$$

이에 대한 경계조건은 식(10)부터 식(13)까지와 같이 된다.

경계조건 1 : z=0, r> r_0에서 $(\partial \Phi/\partial z)=0$ (10)

경계조건 2 : $r^2+z^2 = \infty$ 에서 $\Phi = 0$ (11)

경계조건 3 : z=0, $r \le r_0$ 에서 $i = -\kappa(\partial \Phi/\partial z)$ (12)

경계조건 4 : r=0 에서 $(\partial \Phi/\partial z) = 0$ (13)

여기서 κ 는 용액의 전기전도도이고, i는 국부전류밀도이다. 수치해석의 편의상 좌표계로 회전타원좌표계 (rotational elliptic coordinates)[33], (η, ξ)를 사용하였으며 원통좌표계와의 관계는 아래와 같다.

$$z = r_0\xi\eta,\quad r = r_0[(1+\xi)^2+(1-\eta)^2]^{1/2} \tag{14}$$

위에서 정의한 회전타원좌표계에서 변환된 Laplace 식을 변수분리법[33] 에 의하여 풀면 용액 저항에 의한 전압강하, $\Phi_0(\eta)$와 i는 각각 식(15)와 식(16)으로 표현할 수 있다.

$$\Phi_0(\eta) = \frac{RT}{nF}\cdot\sum_{m=0}^{\infty} B_m \cdot P_{2m}(\eta) \tag{15}$$

$$i = -\frac{k}{r_0\eta}\cdot\frac{RT}{nF}\cdot\sum_{m=0}^{\infty} B_m \cdot P_{2m}(\eta)\cdot M'_{2m}(0) \tag{16}$$

여기서 R과 T는 각각 기체상수와 절대온도이고, P_{2m}과 M'_{2m}는 각각 실수형과 허수형 Legengre polynomial이며, B_m는 계수이다.

2-3. 전극표면에서의 과전압분포

전극표면에서의 농도, 전류밀도와 각 과전압들의 관계는 다음과 같으며,

$$\eta_c = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{C_s C}{C_b} \quad (17)$$

$$i = i_o \left(\frac{Cs}{Cb}\right)^{\gamma} \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha\, nF}{RT}\eta_s\right) - \exp\left(-\frac{\beta\, nF}{RT}\eta_s\right)\right] \quad (18)$$

여기서 i_o는 교환전류밀도, γ는 농도의존도, C_s는 전극표면에서의 농도, η_c는 농도과전압, η_s는 표면과전압 그리고 α와 β는 각각 양극 및 음극의 transfer coefficient이다. 이때 $\Phi_o(\eta)$는 식(15)와 같고 전체 과전압, V_t는 용액저항에 의한 전압강하와 각 과전압들의 합으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$V_t = \Phi_o + \eta_c + \eta_s \quad (19)$$

2-4. 무차원화

물질수지식과 경계조건식들을 편의상 식(20)에서 식(23)까지의 변수를 사용하여

$$C^* = C/C_b,\ C_s^* = C_s/C_b,\ Z = z/\delta,\ R = r/r_o,\ \tau = Dt/\delta^2 \quad (20)$$

$$i_p^* = i_p / i_{lim},\ i^* = i / i_{lim} \quad (21)$$

$$i_{lim} = -nFDC_b/\delta \quad (22)$$

$$\delta = \Gamma\left(\frac{4}{3}\right) \cdot \left(\frac{3D}{av}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{v}{\omega}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (23)$$

여기서 i_{lim}은 한계전류밀도, δ는 확산층의 두께를 의미한다. 그리고 식(1)부터 식(5)까지를 무차원화하고 유한차분법으로 차분화된 행렬식에 Thomas algorithm[34]을 적용하여 확산층 내의 금속이온 농도분포를 계산하였다. 그리고 아래와 같은 식으로 표현되는 무차원 변수 N, J 를 이용하여[25]

$$N = \Gamma\left(\frac{4}{3}\right) \cdot \left(\frac{r_o^2 \omega}{v}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{av}{3D}\right)^{\frac{1}{3}} \cdot \frac{nzF^2 DC_b}{RT\kappa} \quad (24)$$

$$J = \frac{i_o r_o z F}{RT\kappa} \quad (25)$$

식 (16)을 변환하면 다음과 같으며,

$$i^* = \frac{1}{N\eta} \cdot \sum_{m=0}^{\infty} B_m \cdot P_{2m}(\eta) \cdot M'_{2m}(0) \quad (26)$$

이때 B_m은 Legendre 함수의 직교성 (orthogonal property)[26]을 이용하면 다음과 같이 정의할 수 있다.

$$B_m = \frac{(4m+1)N}{M'_{2m}(0)} \cdot \int_0^t i^* \cdot \eta \cdot P_{2m}(\eta) \cdot d\eta \quad (27)$$

$$M'_{2m}(0) = -\frac{2}{\pi} \cdot \frac{[2^m \cdot m!]^4}{[(2m)!]^2} \quad (28)$$

또한 식(18)을 변환하면 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$i^* = -\frac{J}{N} \cdot (C_s^*)^{\gamma} \cdot \left[\exp\left(\frac{\alpha nF}{RT}\eta_s\right) - \exp\left(-\frac{\beta\, nF}{RT}\eta_s\right)\right] \quad \cdots (29)$$

2-5. 수치해석적 방법

전류가 흐르기 전의 농도는 전극 표면 전체에 걸쳐 일정하므로, 먼저 (a)전류밀도의 초기 추정치, i^*를 반경에 따라 같은 값으로 정의하여 (b) 이를 경계조건으로 하고 확산층 내에서의 농도분포를 차분화된 물질수지식으로 부터 구하고, (c) 식 (15)를 이용하여 $\Phi_o(\eta)$를 구한다. 이때 수열의 합이 수렴할 때까지, 즉 $B_m P_{2m}$의 값이 10^{-10}보다 작을 때까지의 급수합을 $\Phi_o(\eta)$로 하였다. (d)추정한 전류밀도와 계산된 C_s를 이용하여 식(17)과 식(18)로 부터 η_c 및 η_s를 계산한다. 식(18)에서 보면 η_s는 비선형방정식의 해이므로 secant 법[34]을 이용하여 오차가 10^{-10}일 때의 근을 η_s값으로 하였다. (e) 계산된 각 과전압들의 합은 V_t가 되며 (f) V_t는 앞에서 구한 η_c, $\Phi_o(\eta)$그리고 C_s를 이용하여 새로 계산된 전체과전압, η_t와 일치하여야 한다. η_t는 secant법과 사다리꼴 수치적분법[34]을 이용하여 오차가 10^{-10}일때의 값으로 하였다. 하지만 이 값은 초기에 추정한 i^*로 부터 구하였으므로 두 값은 일치하지 않으므로 새로운 i_{new}^*을 이용하여 위의 과정 (b)에서 과정 (f)를 반복하여 수행한다. 위의 과정을 반복하여 두 값의 차이가 0.00001 이내일 때를 수렴조건으로 하였다[25].

$$|V_t - \eta_t| < 0.00001 \quad (30)$$

위의 식(30)의 조건을 만족하는 경우 각 계산 결과는 물질수지식, Laplace식 및 경계조건을 만족하는 결과로서 국부전류밀도, 전극표면농도 및 각 과전압은 그 시간에서의 반경에 따른 분포가 된다. 위의 과정을 다음 시간 단계에 적용하여 전체 시간에 걸친 자료를 얻을 수 있다.

3. 실험 및 실험 방법

회전원판전극을 사용하여 반경에 따른 전착층의 두께를 측정하기 위한 실험에서 RDE, CE와 기준전극으로 구리를 사용하였고 CE의 면적이 RDE보다 매우 크게 하였다.

도금용액은 증류수, 0.1 M/*l*$CuSO_4$ 및 0.1 M/*l* H_2SO_4로 구성하였다.

전극표면은 200번, 600번, 800번, 1000번 그리고 1200번 연마자로 연마하고 diamond paste(직경 1μm) 연마제를 이용하여 약30분간 연마한 후 증류수 세척-알코올 세척-황산 세척-증류수 세척하여 실험하였다. 먼저 한계전류밀도를 측정하기 위하여 온도를 22℃로, 원판전극의 회전속도를 300rpm으로 하고 위의 도금용액에서 동전위실험을 하였다.

맥동도금은 같은 전해용액에서 전류의 크기를 동전위실험으로 부터 구한 한계전류밀도의 20%, 40%로 하고 통전 및 단전시간을 1*msec*의 주기로 하여 각각 2시간과 1시간동안 수행하였다.

반경에 따른 전착층의 두께는 시편의 단면을 1000번, 1200번 연마지로 연마하고 diamond paste로 연마한 후 $FeCl_3$-HCl-증류수로 구성된 용액으로 etching하고 광학현미경 (Nikkon Optiphoto-66 microscope)을 사용하여 측정하였다. 정류기는 EG&G model 273 potentiostat/galvanostat을 사용하였으며 맥동전류의 제어는 EG&G model 175 voltage programmer를 이용하였다. 그리고 회전속도는 stroboscope (Pioneer Electroc & Research Co. model PS30K-I)로 측정하였으며, 용액의 전기전도도의 측정은 conductivity meter (Cole Parlmer M1484-44)를 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

전착층의 불균일성을 확인하고 국부전류밀도분포에 대해 제시한 이론적인 모델의 타당성을 조사하기 위하여 구리에 대한 맥동도금 실험을 행하였다. 구리 도금에 대한 기초 실험으로 동전위실험을 수행하였으며 이로부터 구한 한계전류밀도는 50mA/cm^2이었다.

이를 기초로 구리의 맥동도금 시 맥동전류의 크기를 정하여 실험을 하였다.

한계전류밀도의 20%, 40% 크기인 10mA/cm^2,

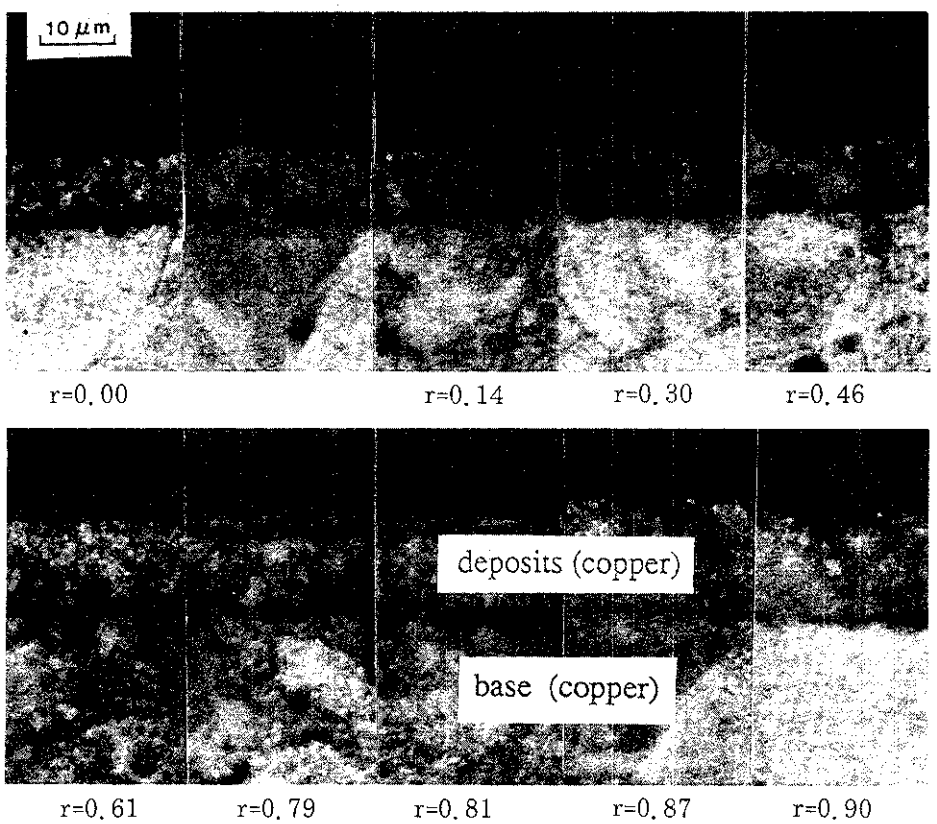

Fig 2. Microphotographs of cross-section of deposited copper.
(i_P=10.0 mA/cm^2, cycle time=2 msec, duty factor=0.5, deposition time=2 hours, disk radius=0.7cm)

20mA/cm^{2}의 맥동전류를 통전시간 (T_{on}) 1*msec*, 단전시간 (T_{off}) 1*msec*의 주기로 각각 2시간, 1시간 가한 후, 반경에 따른 전착층의 두께를 측정하였다. Fig. 2는 10mA/cm^{2}의 맥동전류를 가했을 때 전착층의 단면을 현미경을 이용하여 찍은 사진이다.

구리 맥동도금 실험결과로 부터 계산한 평균전착두께는 한계전류밀도의 20% 40%일때 각각 12.93 μm 12.95μm이었으며 이론적인 평균두께는 13.3 μm로 전류효율은 각각 97.22%, 97.34% 이었다.

반경에 따른 전착층의 두께 분포를 보면 크게 왜곡(distortion)됨을 볼 수 있고 원판중심에서 벗어날수록 증가하며 맥동전류가 클수록 불균일성이 더욱 커짐을 알 수 있다.

회전원판전극에서 반경에 따른 국부전류밀도를 구하기 위하여 수치해석에 사용된 속도론적 인자들과 도금조건들을 Table 1에 수록하였고, 속도론적 인자, α, β, γ와 i_o는 Mattsson과 Bockris[35] 의연구와 Newman[24]의 연구결과를 이용하였다.

Table 1. Parameters and experimental conditions

Experimental conditions	
Working electrode	copper (RED)
Counter electrode	copper (plate)
Reference electrode	copper (rod)
Electrolyte	0.1M/*l* $CuSO_4$, 0.1M/*l* H_2SO_4
Temperature, T	22℃
Angular rotation, ω	300*rpm*
Radius of the disk, r_o	0.7*cm*
Electrolyte conductivity, κ	0.049Ω^{-1}cm^{-1}
Kinematic viscosity, ν	0.96x10^{-2}cm^2/sec
Kinetic parameters	
Exchange current density	1*mA/cm*^{2}
Limiting current density, i_{lim}	50.0*mA/cm*^{2}
Diffusion coefficient, D	6.36x10^{-6} *cm*^{2}*/sec*
Number of electron, n	2
Anodic transfer coefficient, α	0.75
Cathodic tranfer coefficient, β	0.25
Concentration dependency, γ	0.42

Hinatsu와 Foulkes[36]의 연구결과로부터 본 실험조건에서의 확산계수를 구한 결과 6.08 x10^{-6}cm^2/sec 이었다. 실험에서 측정한 한계전류밀도의 값과 Levich식을 이용하여 구한 확산계수는 6.36 x10^{-6}cm^2/sec로 두 값의 차이가 5%이내이므로 실제 실험을 통하여 구한 후자의 확산계수 값을 모델 계산에 사용하였다. 또한 Goodenough와 Whitlaw[37]에 의한 용액의 전도도 κ와 용액의 농도와의 실험관계식으로 부터 계산한 결과는 0.055Ω^{-1}cm^{-1}인 반면에 Wan과 Cheh[25]의 연구에 사용한 값은 0.051 Ω^{-1}cm^{-1}이었고 conductivity meter에 의한 측정값은 0.049Ω^{-1}cm^{-1}이었으나 여러 결과들이 거의 일치하므로 측정값을 모델의 계산에 사용하였다.

4-1. 국부전류밀도 및 전극표면농도 분포

Fig. 3과 Fig. 4는 각각 한계전류밀도의 20%, 40%크기의 맥동전류를 가한 경우 실험으로 부터 구한 전류밀도와 모델로 부터 계산한 국부전류밀도를 비교한 그림이다.

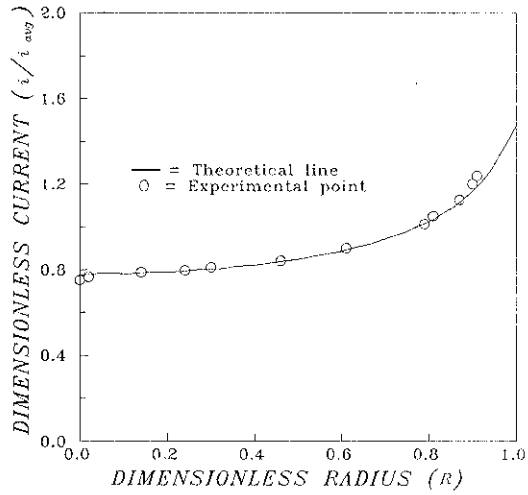

Fig 3 Current distribut of copper under the galvanostatic pulse condition (i_P^*=0.2, cycle time = 2 msec, duty factor=0.5, r_o=0.7cm)

실험적으로 확인한 전착층의 불균일성과 모델로 부터 계산한 국부전류밀도분포가 두 도금조건에서 모두 잘 일치하고 있어 앞에서 제시한 맥동도금의 모델이 실제 도금에 적용할수 있음을 알 수 있다. 맥동전류가 한계전류밀도의 50%이상이 되면 전착층의 표면이 매우 거칠어져 두께를 측정하기가 매우 어렵게 되므로[25] 50%이상의 경우에 대한 실험은 행하지 않았으며, 이후 계산에서 맥동전류의 크기를 최대 50%로 하였다.

Duty factor{$T_{on}/(T_{on}+T_{off})$}를 0.2에서 0.1(직류의 경우)까지 변화시키면서 도금시간에 따른 전극표면농도의 변화를 Fig. 5에 도시하였다. Fig. 5에서 보면 다음 통전시간에서의 도금반응은 높은 전극표면농도에서 이루어 짐을 알 수 있다.

그리고 일정한 맥동전류와 cycle time에서 duty factor의 감소는 평균전류밀도의 감소를 의미하지만 duty factor가 감소할수록 단전시간이 증가하여 다음 통전시간에서의 도금반응은 높은 전극표면농도에

서 이루어 진다. 이러한 경향때문에 맥동도금 조건을 변화시킴으로써, 즉 duty factor를 매우 작게 하고 맥동전류를 매우 크게 함으로써, 농도분극의 감소효과를 얻을 수 있고 높은 순간 전류밀도를 가할 수 있다. 또한 높은 순간전류와 긴 단전시간으로 전착기구는 전착층의 성장보다는 핵 생성이 우선함으로써 치밀한 전착층을 얻을 수 있는 맥동도금의 장점을 유추할 수 있다.

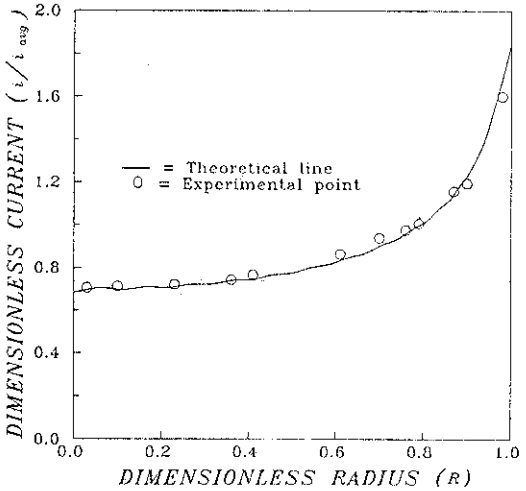

Fig 4. Current distribution of copper under the galvanostatic pulse condition (i_p^*=0.4, cycle time = 2 msec, duty factor=0.5, r_o=0. 7cm)

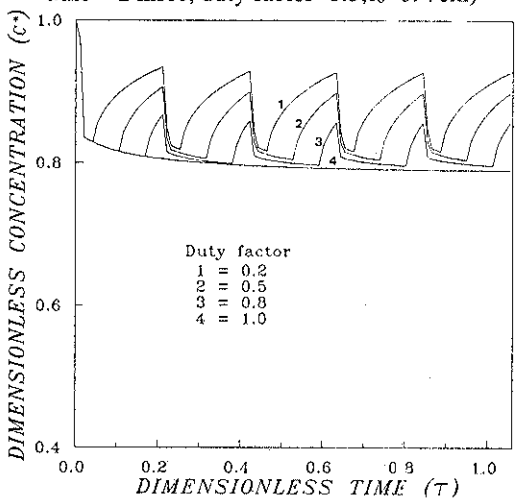

Fig 5. Surface concentration profiles of copper with a variation of duty factor. (i_p^*=0.2, cycle time=0. 2sec, R=1.0)

반면에 치밀한 전착층을 얻으려면 높은 순간전류와 긴 단전시간을 요하지만 순간음극전류, i_p를 무한정 크게 할 수 없는 문제점이 있고, 단전시간을 길게하면 실제 도금시 장시간이 소요되는 단점이 있다. 따라서 이를 최적화하는데 본 모사연구의 중요성이 있다. Fig. 6에 맥동전류에 의한 영향을 알기 위하여 duty factor를 일정하게 유지하고 맥동전류의 크기를 한계전류밀도에 20%에서 50%까지 변화시켜 이에 따른 표면농도의 변화를 도시하였다. 그 결과 맥동전류의 증가에 따라 표면농도가 감소하고 불균일성이 더욱 커짐을 알 수 있다.

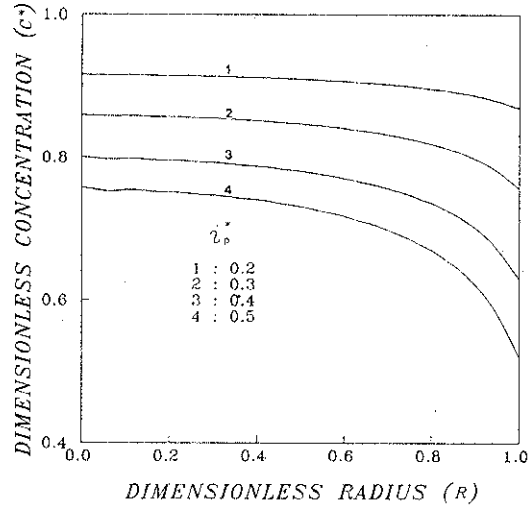

Fig 6. Surface concentration distributions of copper with a variation of peak current.
(cycle time=0.2 sec, duty factor=0.5, r_o=0.5 cm)

4-2. 과전압분포

Fig. 7은 통전시간 및 단전시간을 1 *msec*로 하고 한계전류밀도의 20% 크기를 맥동 전류밀도로 가한 경우, 각 과전압들의 변화를 원판반경에 따라 도시한 것이다. V_t는 일정하여 또한 η_c는 무시할 수 있을 만

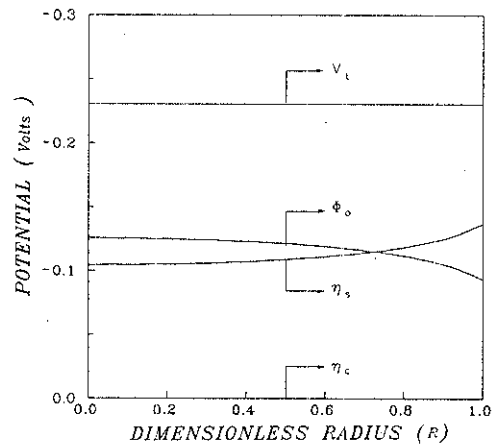

Fig 7. Potential distributions of copper under the galvanostatic pulse condition (i_p^*=0.2, cycle time=2 msec, duty factor=0.5, r_o= 0.7cm)

큼 작음을 알 수 있다. 이러한 계산결과는 앞에서 언급한대로 맥동도금의 경우 단전시간 동안에 전극표면 농도가 증가하여 직류도금에 비해 높은 표면농도에서 반응이 일어나므로 η_c가 감소하는 장점을 가지고 있음을 알 수 있다. 그리고 η_s는 원판 중심에서는 증가폭이 매우 적다가 반경이 0.5이상에서는 큰 폭으로 증가함을 볼 수 있다.

반면에 Φ_o는 반경이 증가함에 따라 서서히 감소하다가 반경이 0.5이상의 경우 감소폭이 증가함을 볼 수 있다. 이러한 전압강하는 전착층의 불균일성에 대한 일차적인 원인이며, 맥동전류가 증가함에 따라 V_t에 대한 Φ_o의 기여도는 증가하고 Φ_o는 반경에 따라 더욱 불균일하게 분포하게되는데 이는 반경이 증가하면서 국부전류밀도가 증가하여 원판중심에 비해 더 많은 전착이 이루어지는 경향, 즉 반경에 따른 Φ_o의 변화는 전착층의 불균일성을 더욱 증가시키는 방향으로 작용함을 알 수 있다.

따라서 V_t에 대한 Φ_o의 기여도는 전착층의 불균일성의 주원인이 되고 Φ_o가 V_t의 대부분을 차지하는 경우 국부전류밀도분포는 일차전류밀도분포를 따르게 된다. 맥동전류가 감소함에 따라 η_s의 기여도가 증가하고 상대적으로 Φ_o의 기여도가 감소하면서 점차 이차 전류밀도분포를 따르게 되며 이는 직류의 경우[26]와도 잘 일치하고 있다. Φ_o와 η_s의 반경에 따른 변화에 의하면 Φ_o는 보다 전착층의 불균일한 방향으로 η_s는 이를 감소시키는 방향으로 변화하므로 Newman[26]의 연구결과처럼 이차전류밀도분포가 일차에 비해 보다 균일한 전착층을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 구리의 맥동도금에서의 한계전류의 20%의 크기로 맥동전류를 가할 때 Φ_o가 V_t에 기여하는 정도는 η_s와 거의 같은 이차전류밀도분포이며 이는 Newman[24]의 결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 8은 통전시간 및 단전시간을 1 *msec*로 하고 한계전류밀도의 20% 크기로 맥동전류를 가한 경우 각 과전압의 도금시간에 따른 변화를 도시한 것으로 각 과전압이 시간에 따라 일정함을 볼 수 있다.

특히 Φ_o는 맥동전류가 가해지는 통전시간동안 변화가 없으므로 전위 분포에 대한 Laplace식을 적용할 수 있다는 가정을 확인할 수 있었다.

4-3. 균일전착성

앞에서 언급한대로 전착층의 불균일성에 영향을 미치는 요인으로 맥동전류, 원판의 반경, 용액의 저항

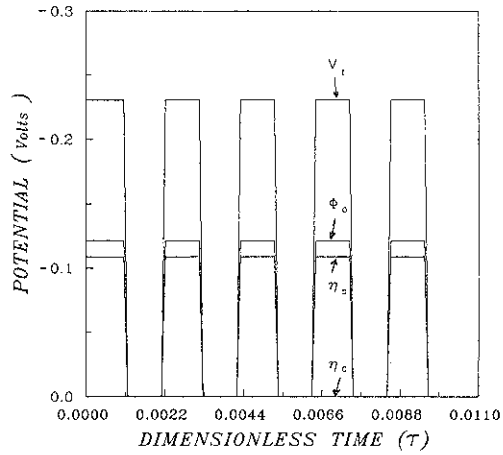

Fig 8. Potential profiles of copper under the galvanostatic pulse condition. (i_p^*=0.2, cycle time=2 msec, R=1.0)

그리고 온도 등을 들수 있으므로 평균전류밀도, 맥동전류, 용액저항 그리고 원판반경에 따른 국부전류밀도분포를 각각 Fig. 9에서 Fig. 14까지에 도시하였다.

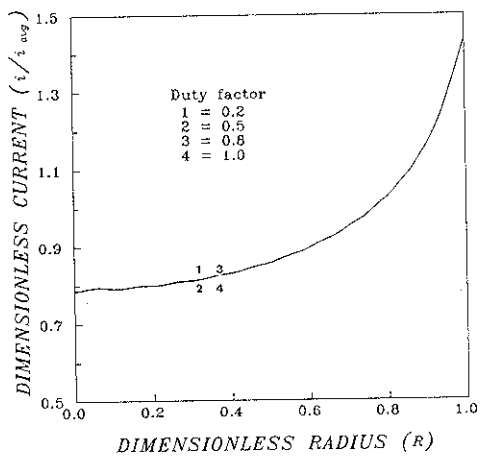

Fig 9. Current distributions with a variation of duty factor for copper deposition. (i_p^*=0.2, cycle time=2 msec, duty factor=0.5, r_o=0.7cm)

Fig. 9에서는 맥동전류의 크기는 10mA/cm^{2}로 일정하나 duty factor가 0.2에서 1.0까지 변화하면서 평균전류밀도 (맥동전류밀도 x duty factor)가 2mA/cm^{2}에서 10mA/cm^{2}까지 맥동조건이 변화할 때 반경에 따른 국부전류밀도분포를 도시한 것으로 평균전류밀도의 크기는 국부전류밀도의 분포에 영향을 미치지 않음을 알 수 있다. 반면에 일정한 평균전류밀도에서 맥동전류를 한계전류밀도의 10%에서 40%까지 증가시킬 때 전착층의 불균일성이 더욱 증가함을 Fig. 10에서 볼 수 있다.

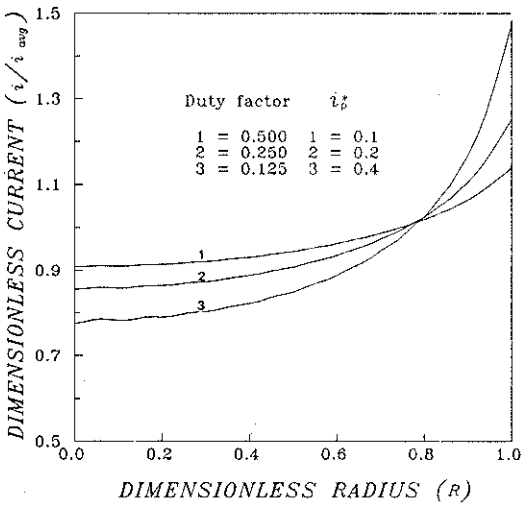

Fig 10. Current distributions with a variation of duty factor and peak current for copper deposition. (i_{avg}^*=0.05, cycle time=2 msec, duty factor=0.5 r_o=0.7cm)

Wagner에 의하여 정의된 Wagner 수(Wa)[1,24]는 전착층의 불균일성을 나타내는 무차원 변수로서 아래 식과 같이 정의된다.

$$Wa = R_p / R_c = \kappa \cdot (d\eta_s/di) / L \qquad (31$$

이때 전극 크기에 대한 특성길이 (characteristic length, L)는 원판의 반경으로 정의하였다.

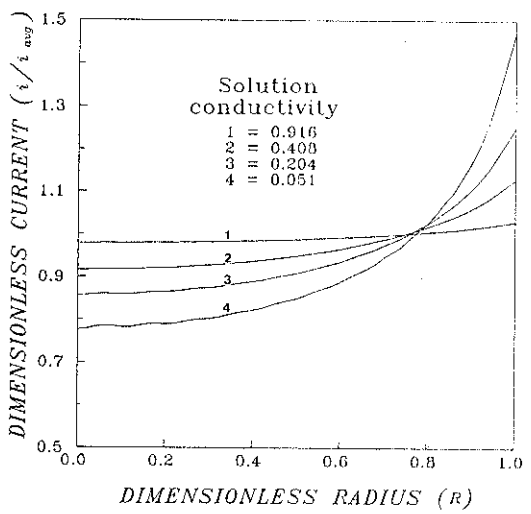

Fig 11. Current distributions with a variation of solution conductivity for copper deposition. (i_p^*=0.2, cycle time=2 msec, duty factor=0.5, r_o =0.7cm)

Wa는 Φ_o에 대한 η_s의 비가 되며, 국부전류밀도가 일차전류밀도분포를 따른다면 η_s가 V에 대한 기여도가 없게 되므로 Wa= 0 이 되고 Wa 가 증가할수록 η_s의 기여가 증가하여 보다 균일한 전류분포를 갖게 된다. 따라서 전착층의 균일성의 지표로 사용하는 Wa는 용액의 전도도에 비례하고 전극의 크기(원판반경)와 국부전류밀도에 반비례한다. 하지만 국부전류밀도는 쉽게 구할 수 있는 값이 아니며 반경에 따라 변화하므로 다른 값으로 대체하여야 한다. Fig. 9와 Fig. 10에 의하면 전착층의 불균일성은 평균전류밀도가 아닌 맥동전류밀도에 영향을 받으므로 i를 i_p로 대체하여 Wa를 정의할 수 있다.

$$Wa = \kappa B / r_o i_p \qquad (32)$$

여기서 B는 nF/RT을 나타내며, 식 (32)로 정의할 Wa로 국부전류밀도의 불균일성을 살펴보면 다음과 같다. 평균전류밀도의 영향을 도시한 Fig. 9의 경우 Wa는 모두 0.357로 일정한 국부전류분포를 나타낸다. 반면에 맥동전류의 영향을 도시한 Fig. 10에서 보면 평균전류밀도가 일정하고 맥동전류가 증가하면서 국부전류의 불균일성이 심해짐을 알 수 있다.

Wa는 맥동전류에 반비례하므로 맥동전류가 조건 1, 2, 3으로 변화할 때 Wa는 각각 0.714, 0.357, 0.179이 되며, Wa 가 작을수록 국부전류밀도는 더욱 불균일해 진다. Wa가 감소할수록 Φ_o의 기여도가 증가하여 일차전류분포를 따르며 이차전류분포에 비해 불균일한 전착층을 얻게 된다.

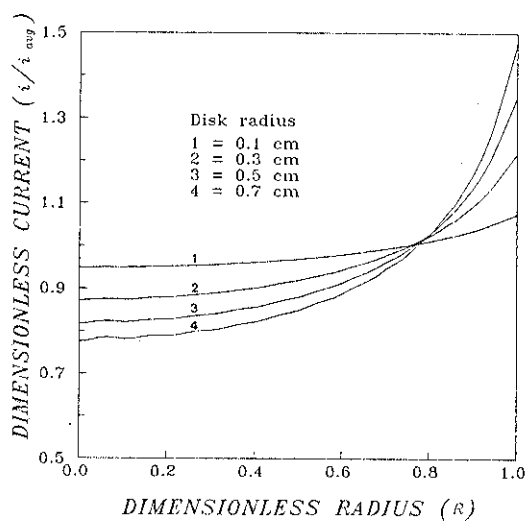

Fig 12. Current distributions with a variation of disk radius for copper deposition (i_p^*=0.2, cycle time=2 msec, duty factor=0.5)

용액전도도를 $0.051\Omega^{-1}cm^{-1}$에서 $0.916\Omega^{-1}cm^{1}$까지 변화 시킬 때 전류분포의 변화를 Fig. 11에 도시하였다. 용액전도도의 증가는 Φ_o의 감소를 나타내며, 이는 보다 균일한 전착을 의미한다. 식(32)에 의하면 Wa 는 용액전도도가 $0.051\Omega^{-1}cm^{-1}$에서 0.372인 반면에 용액전도도가 증가하면서 같이 증가하여 용액전도도가 $0.916\Omega^{-1}cm^{-1}$일때 6.67로 V_t에 대한 Φ_o의 기여가 줄어들어 앞에서 언급한 것과 같이 상대적으로 불균일성을 보정하는 η_s가 증가하여 균일한 전착층이 됨을 의미한다. 하지만 지지전해질로 황산을 사용하는 경우, $0.1M/l$ 황산구리 용액에서 황산이 $5M/l$ 이상이 되어야 용액전도도가 $0.916\Omega^{-1}cm^{-1}$되어[37] 비교적 균일한 전착층을 얻을 수 있다.

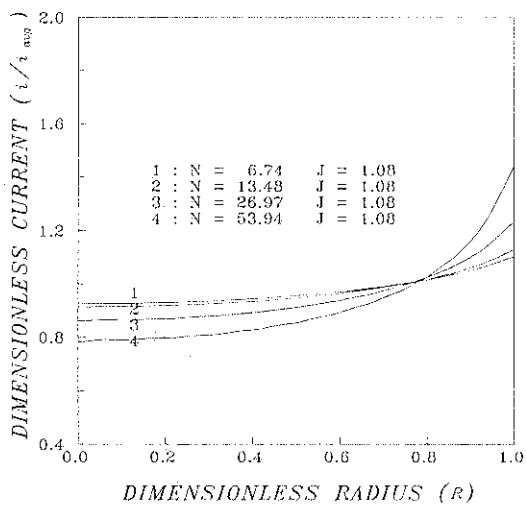

Fig 13. Current distributions with a variation of parameter N for copper deposition.

또한 원판반경이 0.1cm에서 0.7cm까지 변화할 때의 반경에 따른 국부전류밀도의 변화를 Fig. 12에 도시하였다. 전극의 크기가 증가하면서 불균일성이 심해지고 있으며 원판변경을 특성길이로 정의하였으므로 Wa는 원판반경에 반비례하는 관계를 가지며 원판반경이 0.1cm에서 0.7cm까지 변화할 때 Wa는 2.60에서 0.357까지 변화한다.

균일전착성의 지표로 사용하는 Wa는 맥동도금에서 일반적으로 많이 사용하지만 식(32)에서 보는 바와 같이 κ, $(d\eta_s/di)$ 그리고 L의 함수로 되어 있어 ω, υ, T그리고 C등의 변화에 따른 균일성에 대한 지표로서 미흡하다. 따라서 Wa와 아울러 앞의 식(24)에서 정의한 무차원한계전류밀도, N과 식(25)에서 정의한 무차원교환전류밀도, J를 균일전착성의 지표로 같이 사용하면 보다 폭넓은 도금조건을 포함할수 있을 것이다. Fig. 13과 Fig. 14는 각각 N과 J의 변화에 따른 국부전류밀도의 변화를 도시한 것이다.

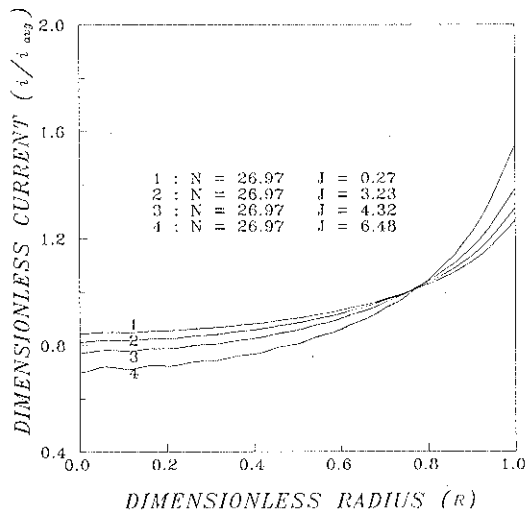

Fig 14. Current distributions with a variation of parameter J for copper deposition.

ω, υ, T 그리고 C등의 도금조건이 변화하면서 N과 J 가 각각 53.94에서 6.74까지, 6.48에서 0.27까지 변화하였으며, 두 변수가 감소함에 따라 보다 균일한 전류분포가 됨을 볼 수 있다. 이는 N이 무차원 한계전류밀도이므로 무차원맥동전류가 일정할 때, N값이 감소하면 한계전류가 감소하므로 실제 맥동전류의 크기가 감소하는 것을 의미하기 때문이다.

5. 결 론

본 연구에서는 맥동도금에서 국부전류밀도를 예측하고 균일한 전착층을 얻기 위한 도금조건을 제시하기 위해 모델식을 유도하고 모델식들은 비선형경계조건을 동시에 만족하여야 하므로 유한차분법을 이용한 수치해석법으로 물질수지식을 차분화하고 Laplace식의 해를 급수형태로 구하여 반경에 따른 전류, 농도 및 전위분포에 대한 자료를 얻고 효율적인 수치해석법을 조사하였으며 이상의 연구 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 전착기구가 잘 알려진 구리-황산구리의 경우 맥동전류에 의해 도금실험을 하여 전착층의 단면을 관찰하고, 반경에 따른 전착층의 두께를 측정하였으며 실험 결과 반경에 따라 전착층의 두께가 증가하는 경향을 볼 수 있었고 모델의 결과와 잘 일치하였다.

2) 전착층의 불균일성은 평균전류밀도가 아닌 맥동전류에 의존하였으며 맥동전류가 감소하면서 균일한 전착층을 얻을 수 있었다.

3) 전체과전압에 대한 표면과전압과 전해액의 저항에 의한 전압강하의 영향이 비슷한 크기로 존재하고 국부전류는 이차전류분포이었다.

4) 균일전착성에 영향을 미치는 요인으로 맥동전류/맥동전압, 용액의 저항, 도금온도, 그리고 원판의 반경 등을 들 수 있으며, 이들을 포함하는 무차원변수, Wa, N, J를 균일 전착성의 지표로 사용하여 국부전류밀도의 분포를 예측할 수 있었다.

후기

본 연구는 한국과학재단의 목적기초 연구비 지원에 의한 것의 일부로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. Cl. Puippe and F. Leaman(Ed), Theory and Practice of Pulse Plating, American Electroplaters and Surface Finishers Soc., Florida, (1986)
2. Y.Y. Wang, et al.: Metal Finishing, Sep., (1980) 21
3. J.Horkans and L.T. Romankiw: J. Electrochem. Soc., 124 (1977), 1499
4. K. Hosokawa, et al.:Plating and Surface Finishing, Oct., (1980) 52
5. R.Krishnamoorthy, et al.: Plating and Surface Finishing, May, (1987) 122
6. M.G. Pavlovic, et al.:J. Appl. Electrochem., 8, (1978) 61
7. T.Hepel, et al.: J. Electrochem.,Soc. 135, (1988) 562
8. K.I. Popov, et al.: J. Appl. Electrochem., 7 (1977) 331
9. M. Yokoi and T. Hayash: Denki Kagaku, 46 (1978) 195
10. B.S. Sheshadri: Plating and Surface Finishing, July, (1987) 43
11. K.I.Popov, et al: Surface Technology, 11 (1980) 99
12. D-T. Chin and S. Venkatesh: J. Eiectrochem. Soc., 128 (1981) 1439
13. D-T. Chin, et al: J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 2677
14. O.Teschke and D.M. Soares: J. Electrochem. Soc., 130 (1983) 306
15. M.H. Gelehinski, et al.: J. Electrochem. Soc., 129 (1982) 2433
16. A.M. Pesco and H.Y. Cheh: J. Electrochem. Soc., 135 (1988), 1722
17. R.Y. Ying: J. Electrochem. Soc., 135 (1988) 2957: 2964.
18. Y. Fukumoto, et al.: Plating and Surface Finishing, March, (1986) 62
19. D.S. Lashmore, et al.: Plating and Surface Finishing, March. (1986) 48
20. K.I. Popov, et al.: J. Appl. Electrochem.,7 (1977) 185
21. S.M. Garte: Plating, Sept., (1968) 946
22. R. Haynes: J. Electrochem. Soc., 126 (1979) 1633
23. W. Min and Y. Fung: Plating and Surface Finishing, 73 (1986) 73
24. J. Newman: Electroanalytical Chemistry, Vol. 6, Ed. A.J. Bard, Marcel Dekker, Inc., New York, (1973) 187
25. H.H. Wan and H.Y. Cheh: J. Electrochem. Soc., 135(1988) 643:658.
26. J. Newman:Electrchemical Systems, Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, NJ, (1973).
27. N. Ibl: Comprehensive Treatise of Electrochemistry, Vol. 6, Plenum Press, New York, (1983) 239
28. S-C Yen and T.W. Chapman: J. Electrochem. Soc., 134, (1987) 1964
29. R. Alkire, et al.: J. Electrochem. Soc., 125 (1973) 1981
30. G.A. Prentice: Modeling of Changing Electrode Profiles, Ph D, Dissertation, University of California, Berkeley, (1981)
31. J.Cl. Puippe and N. Ibl: J. Appl. Electrochem., 10 (1980) 775
32. V. G. Levich: Physicochemical Hydrodynamics, Prentice Hall Inc., Englewood Cliff, NJ, (1962)

Press, Oxford, (1971)
34. B. Carnahan, et al.: Applied Numerical Methods, John Wiley & Sons, Inc., New York, (1969)
35. E. Mattsson and J.O'M. Bockris: Trans. Faraday Soc. 55 (1956), 1586
36. J.T. Hinatsu and F.R. Foulkes : J. Electrochem. Soc., 136 (1989), 125
37. M. Goodenough and K.J. Whitlaw: Trans. Inst. Plating, 67 (1989) 57