

전기화학적 방법에 의한 Cu-Ni 다층박막합금의 수학적 모델링

박경완*, 이철경**, 손헌준***

*한국가스공사 연구 개발원

**한국자원연구소 소재개발연구부

***서울대학교 공과대학 자원공학과

Mathematical Modeling on Electrodeposition of Compositionally Modulated Cu-Ni Alloy

K. W. Park*, C. K. Lee**, and H. J. Sohn***

*R&D Training Center, Korea Gas Corporation, Ansan-City, Kyunggi Do

**Materials Development Division Group, Korea Institute of Geology, Mining & Materials, Daejeon

***Dept. of Mineral and Petroleum Engineering, Seoul National University

Abstract

It is well known that compositionally modulated Cu-Ni alloy can be produced by an electrochemical method in Ni sulfate solution containing trace amount of Cu. A mathematical model is presented to describe the current distribution and weight percent of Cu in Ni layer on the rotating disk electrode. The model includes convective-diffusion equation, the Laplace's equation and various overpotentials, and is solved numerically.

The thickness of Cu layer is almost uniform whereas the thickness of Ni layer as well as the Ni/Cu weight ratio are increased approaching to the edge of the disk. These results agree well with the experimental values. The ohmic potential drop is suggested as a major cause of a nonuniformity in Ni layer. The optimum plating condition for the fabrication of superlattice is proposed based on the results of this study.

1. 서 론

2종류 이상의 금속 혹은 구성 성분이 다른 합금을 주기적으로 쌓아 만든 인공적인 주기구조를 가진 다층박막합금(compositionally modulated alloy)은 단일 구조의 금속 혹은 합금에 비하여 기계적 성질^{1,2)}, 자기적 성질^{3,4)}, 초전도도⁵⁾ 등에

서 향상된 성질을 보여 신소재의 개발이라는 측면에서 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 주기 구조 다층박막의 제작은 전공 증착법, 스퍼터링법, 전기화학적 방법 등에 의해서 이루어진다.

이중 전기화학적 방법은 다른 방법에 비하여 i) 경제성이 우수하고 ii) 제조 시간이 짧으며 iii) 각 층의 두께 및 구성 성분 비율을 외부에서

가해주는 전류량 및 전류 효율에 의해 직접적인 제어 가능하며 iv) 대량 생산으로의 전환이 상대적으로 쉬우며 v) 상온에서 공정이 이루어진다는 장점이 있다. Blum⁶⁾과 Ogden⁷⁾ 그리고 최근 Hasseeb⁸⁾ 등은 두개의 서로 다른 용액을 사용하여 구리-니켈 주기구조의 다층박막을 제작하였다. 그러나 두개의 서로 다른 용액을 사용할 경우 순수한 도금층을 얻을 수 있다는 장점은 있으나 한쪽 용액에서 도금 후 다른쪽으로 옮기는 사이에 도금표면에서의 산화, 용해 혹은 치환 반응(replacement reaction)이 일어날 소지가 있고 공정시간이 증가한다는 단점이 있으므로⁹⁾ 하나의 용액을 사용하는 것이 바람직하다. Brenner¹⁰⁾는 하나의 용액을 사용하여 Cu-Ni 다층박막을 제작하였으며 Tench와 White^{9, 11)}, Ogden⁷⁾, Yahalon과 Zadok¹²⁾ 그리고 Lashmore와 Dariel¹³⁻¹⁶⁾ 등은 순수 구리층과 미량의 구리가 든 니켈층으로 이루어진 다층박막을 제작하여 그 기계적 성질이 향상됨과 자기적 거동이 순수 니켈과 유사함을 보였다.

한편 전기도금공정에서 전류분포 및 전류 효율에 관한 모델링은 적정 작업조건 유지 및 공정의 최적화, 그리고 전해조의 설계를 위한 필수적인 작업으로 Newman^{17, 18)}은 회전원판전극과 같이 잘 알려진 전극구조에서 단일 전극반응일때의 일차전류분포와 이차전류분포를 구하여 전류분포의 불균일성을 설명하였으며 Wan과 Cheh¹⁹⁾, 그리고 이²⁰⁾ 등은 회전원판전극에서 구리의 맥동도금시 반경방향에 따른 전류분포를 구하여 도금층의 두께분포를 예측하였다. Pesco와 Cheh²¹⁾ 등은 구리-수소, Sn-Pb 합금에 대하여 전류 분포를 구하였으며, Verbrugge와 Tobias²²⁾ 등은 회전원판전극에서 반경방향을 무시하고 하나의 성분이 한계전류밀도에서 도금되는 합금도금의 경우 시간에 따른 전류밀도를 구하였다.

본 연구에서는 회전원판 전극을 사용하여 구리-니켈 주기구조를 가진 다층박막의 제조를 위한 도금 공정에서 각각의 층에서의 전류분포 및 구성 성분 비율을 예측하고 최적의 도금 조건을 제시하기 위하여 모델식을 유도하고 효율적인 수치해석

적 방법을 제안하였다. 특히 미량의 구리가 포함된 니켈층에서의 성분비율 및 불균일성을 예측하여 실제 실험과 비교함으로써 그 타당성을 검증하였다.

2.2 수학적 모델링

구리-니켈 다층박막의 제작에 대한 기본적인 개념은 Fig. 1에 나타나 있다. Fig. 1은 상대적으로 귀한 금속인 구리이온의 양을 비한 금속인 니켈이온의 1%이내로 억제된 용액에서의 분극곡선으로 귀한 금속인 구리층의 도금은 A전위 범위에서 행하여 순수한 구리 도금층을 얻을 수 있고 B전위에서는 미량의 구리를 포함하는 니켈층이 전착된다. 따라서 A전위 혹은 이에 해당하는 전류량과 B전위 혹은 이에 해당하는 전류량을 주기적으로 반복하여 가하면 주기구조를 가진 다층박막을 제작할 수 있다. 따라서 본 연구에서 가한 펄스의 형태는 Fig. 2와 같다. Step 1에서는 B전위에 해당하는 큰 음극전류를 가하여 니켈을 도금하며 이 때 수소발생반응과 아울러 구리는 미량의 전착이 일어나므로 구리의 함량을 줄이기 위하여 교반을 행하지 않았다. Step 2는 단전 시간으로 3~5초간 전극을 회전시켜 400rpm으로 용액의 농

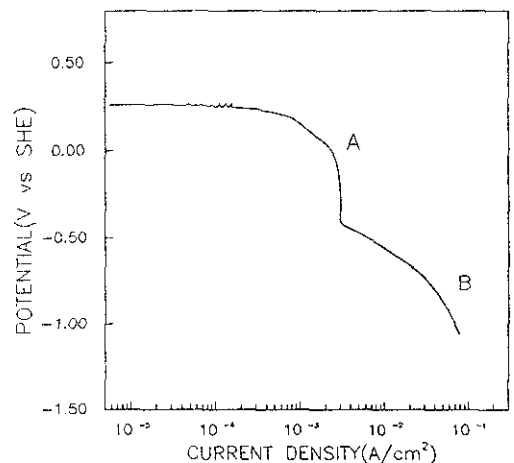


Fig. 1. Polarization curve in 0.01 M Cu, 1.0 M Ni solution

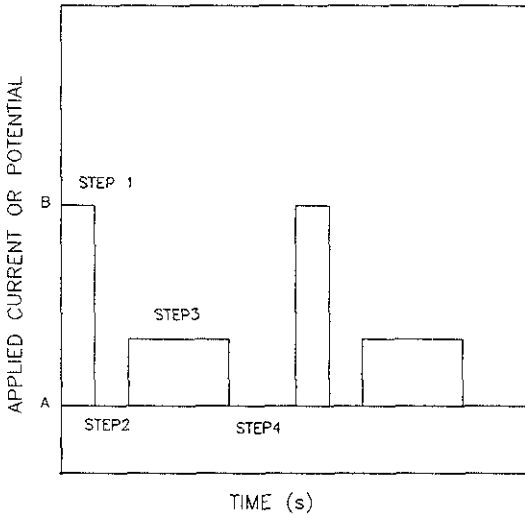


Fig. 2. Alternating potential pulses used in electrodepositon of compositionally modulated alloy

도를 일정하게 한 다음 step 3에서 A전위에 해당하는 크기의 음극 전류/전위를 가하여 구리층을 도금하고 step 4에서 3~5초간 단전시간으로 교반을 멈춘다음 step 1로 되돌아가는 방법을 사용했다.

전기화학반응에서 전류밀도와 농도의 분포는 여러 가지 형태의 과전압들과 용액저항에 의한 전압 강하에 따라 변하게 된다. 한계전류밀도 이하의 전류에 의한 전기도금에서 전류분포를 예측하는 모델식들은 확산층내의 대류-확산 모델식(convective-diffusion equation)과 용액중의 Laplace식 그리고 과전압식들로 대별할 수 있다.

2. 1 확산층내의 농도 분포

회전원판전극에서 전극의 회전속도가 일정하고 층류를 이룬 경우, 그리고 각 전극반응이 독립적으로 일어난다고 가정하면 다층박막합금계의 경우, 맥동도금에서의 같이 반응물질의 농도에 대해서 다음과 같은 대류확산모델식을 만족하며¹⁹⁾

$$\frac{\partial C_j}{\partial t} + v_r \frac{\partial C_j}{\partial r} + v_z \frac{\partial C_j}{\partial z} = D_j \frac{\partial^2 C_j}{\partial z^2}$$

$$j = H^+, Ni^{2+}, Cu^{2+} \dots \dots \dots (1)$$

윗 식은 식(2)-(5)의 초기조건과 경계조건을 만족하여야 한다.

$$C_i = C_{b,i} \quad 0 \leq z, 0 \leq r, t = 0 \dots \dots \dots (2)$$

$$C_i = C_{b,i} \quad r^2 + z^2 \rightarrow \infty, t > 0 \dots \dots \dots (3)$$

$$-D_j \frac{\partial C_j}{\partial z} = \frac{i_j}{n_j F} \quad z = 0, 0 \leq r, t > 0 \dots \dots \dots (4)$$

$$\frac{\partial C_j}{\partial r} = 0 \quad 0 \leq z, r = 0, t > 0 \dots \dots \dots (5)$$

여기서 C_j 는 j 이온의 농도, D_j 는 j 이온의 확산 계수, t 는 시간, r 은 반경 방향의 거리, z 는 축방향의 거리, v_r 및 v_z 는 각각 반경방향 및 축방향의 유체 속도, n_j 는 j 이온의 전기화학반응에 참여하는 전자의 수, 그리고 F 는 Faraday 상수를 나타낸다. 경계조건 2의 국부전류밀도 i 및 부분 전류밀도 i_j 와 전극 전체의 평균전류밀도 i_{avk} 는 다음과 같은 관계를 가진다.

$$i = \sum_{i=1}^3 i_i \dots \dots \dots (6)$$

$$i_{avk} = \frac{2}{\gamma_0^2} \int_0^{\gamma_0} \sum_{i=1}^n i_i \cdot r \, dr \dots \dots \dots (7)$$

이때 반경방향과 축방향의 유체의 속도, v_r 과 v_z 는 Levich²³⁾에 의하면 식(8)-(9)과 같다.

$$v_r = arz\omega^{3/2}\nu^{-1/2} \dots \dots \dots (8)$$

$$v_z = -az^2\omega^{3/2}\nu^{-1/2} \dots \dots \dots (9)$$

위에서 a 는 상수(=0.51023), ω 는 각속도(rad/s), ν 는 동점성도이다.

2. 2 용액중의 전위 분포

용액중의 농도가 일정하고 확산층 내에서 전위의 변화가 농도의 변화보다 매우 빠르게 일어난다면¹⁹⁾ 전위 ϕ 는 원통좌표계에서 식(10)과 같이 Laplace식이 성립하며,

$$\nabla^2 \phi = 0 \dots \dots \dots (10)$$

윗 식은 회전원판전극계에서 다음과 같은 경계조건을 만족한다.

$$\frac{\partial \phi}{\partial z} = 0 \quad z = 0, r > r_0 \dots \dots \dots (11)$$

$$\phi = 0 \quad r^2 + z^2 \rightarrow \infty \dots\dots\dots (12)$$

$$i = \sum_1^3 i_i = -k \frac{\partial \phi}{\partial z} \quad z=0, r < r_0 \dots\dots\dots (13)$$

$$\frac{\partial \phi}{\partial r} = 0 \quad r=0 \dots\dots\dots (14)$$

계산상의 편의를 위하여 식(15)를 이용하여 원통좌표계 (r, z)를 회전타원좌표계 (ξ, η)로 변환하고²⁰⁾, 변수분리법을 이용하여 확산층과 용액의 경계에서 식(10)~(14)를 만족하는 해를 구하면 용액의 저항에 의한 전압강하, φ₀와 국부전류밀도, i는 식(17)과 같이 나타낼 수 있다. 여기서 P_{2n}과 M' _{2n}은 각각 실수 및 허수 형태의 2n차의 Legendre 다항식이며 B_n은 다항식급수의 계수이다.

$$z = r_0 \xi \eta, r = r_0 [(1 + \xi^2)(1 - \eta^2)]^{1/2} \dots\dots\dots (15)$$

$$\phi_0(\eta) = \frac{nF}{RT} \sum_{n=0}^{\infty} B_n P_{2n}(\eta) \dots\dots\dots (16)$$

$$i = \sum_1^3 i_i = -\frac{k}{r_0 \eta} \frac{nF}{RT} \sum_{n=0}^{\infty} B_n P_{2n}(\eta) M'_{2n}(0) \dots\dots\dots (17)$$

$$M'_{2n}(0) = -\frac{2(2^n n!)^4}{\pi [(2n)!]^2} \dots\dots\dots (18)$$

2.3 전극표면의 과전압 분포

반응이 진행되는 동안 전극표면 근처에서 농도 과전압은 식(19)와 같이 나타낼 수 있으며, 국부전류 밀도와 표면과전압은 Butler-Volmer식의 관계를 갖는다고 가정하면, 식(20)과 같이 나타낼 수 있다. 전체과전압은 전극표면에서의 농도과전압, η_{c,i}, 표면과전압 η_{s,i}, 용액저항에 의한 전압강하의 합으로서 식(21)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\eta_{ci} = \frac{RT}{n_i F} \ln \left(\frac{C_{s,i}}{C_{b,i}} \right) \dots\dots\dots (19)$$

$$i_i = i_{0,i} \left(\frac{C_{s,i}}{C_{b,i}} \right)^{\gamma_i}$$

$$\left[\exp \left(\frac{\alpha_i n_i F}{RT} \eta_{s,i} \right) - \exp \left(-\frac{\beta_i n_i F}{RT} \eta_{s,i} \right) \right] \dots\dots\dots (20)$$

$$V_{t,i} = \phi_0(\eta) + \eta_{c,i} + \eta_{s,i} \dots\dots\dots (21)$$

위에서 R은 기체 상수, T는 절대온도, C_{s,i} 및 C_{b,i}는 각각 j이온의 표면 및 용액에서의 농도이

고, i_{0,i}는 j이온이 참여하는 전극반응의 교환 전류 밀도, γ_i는 농도의 의존도 그리고 α_i 및 β_i는 양극 및 음극반응이 전달 계수이다.

2.4 수치해석적 기법

물질수지식은 무차원화하여 유한차분법에 의하여 풀었으며 Laplace 방정식은 회전타원좌표계로 변환하여 Legendre 다항식을 구하였다. 이러한 식들로부터 농도분포와 전극표면의 전류밀도분포를 계산할 때 국부전류밀도는 미지수이며 과전압 식들과 비선형의 관계에 있으므로 대류-확산 모델식과 Laplace 식을 동시에 만족하기 위해서는 반복적인 계산이 요구된다.¹⁹⁾ 한편 과전압이 커서 흐르는 전류량이 농도분극에 의해 결정되면 이때의 전류량은 대류-확산 모델식에 의해서만 결정된다.

본 연구에서는 니켈층의 전착시 구리와 수소반응이 동시에 일어나고 특히 구리는 농도분극의 지배를 받으므로 이에 대한 고려가 필요하다. 먼저 니켈층 전착시 정전위를 가한 경우 각각의 반응은 각 반응의 평형전위에 따라 서로 다른 과전압을 가지므로 각각 독립적으로 전류밀도를 구하여 더하면 된다. 그리고 정전류를 가한 경우, 초기에 전압이 증가하는 전이 상태(transient state)에서 가한 전류는 우선적으로 구리의 전착에만 사용되며 전극표면의 구리농도가 0이 되고 과전압이 증가하면 수소 및 니켈의 환원반응이 일어난다고 가정하였다.

2.5 단전시간(off-time)

일반적으로 단일 금속의 맥동도금에서 단전시간 동안에는 adatom의 결정화에 관계되는 반응만이 진행되나, 본 연구에서와 같이 여러 전극 반응이 동시에 일어나는 경우에는 단전시간 동안에 외부에서 가해주는 전류는 없으나, 부식 반응이나 시멘테이션 반응에서와 같이 각 전극반응의 평형 전위에 따라 혼합전위(mixed potential)가 형성됨에 따라 그 평형전위가 낮은 것은 산화되고 높은

것은 환원되어 각 부분 전류는 영이 아니나, 전체 순전류는 영이 된다. 구리의 평형전위가 니켈의 그것에 비해 더 높으므로 구리 도금 후의 단전시간에는 부식반응이 일어나지 않으나 니켈도금 후에는 니켈이 산화되고, 구리가 환원하는 치환반응이 일어나게 된다. 치환반응의 속도는 다음과 같은 실험으로 구하였다. 니켈용액에서 니켈만 도금시킨 후 다시 니켈-구리 용액에 담그어 초기 10초동안의 혼합전위는 교반에 무관하게 -0.05 V (vs SCE) 정도를 나타내므로 -0.05 V에서 구리의 환원전류를 구하여 같은 크기의 니켈산화전류가 흐른다고 가정하였다.

3. 실험 및 실험 방법

주기구조를 가진 구리-니켈 다층박막의 제작은 앞에서 언급하였듯이 미량의 구리이온을 포함한 니켈 용액에서 이루어진다. 본 실험에서는 NiSO_4 , 1 M, H_3BO_3 0.485 M의 용액에 구리의 농도는 CuSO_4 , 0.01 M을 사용하였으며 지지전해질로 Na_2SO_4 를 0.5 M 첨가하였다. 이때 봉산은 니켈도금시 수소발생으로 인한 국부 pH의 증가를 억제하는 완충용액의 역할을 하여 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 와 같은 수산화물의 침전현상을 방지해 준다고 알려져 있다.²⁵⁾ 용액의 pH조절은 황산을 사용하였으며 전극은 수력학적 조건이 잘 알려진 회전원판전극을 사용하였다. 기준전극은 포화감홍전극(이후의 모든 전위는 포화감홍전극(SCE)을 기준으로 나타내었다.)을 보조전극은 흑연판을 사용하였으며 보조전극의 표면적은 회전원판전극의 표면적보다 매우 크게 하였다. 회전원판전극은 구리판을 사용하여 반경 0.7cm로 제작하였으며 표면은 800, 1,000, 1,200번 연마지로 연마하고 diamond-paste로 연마 후 증류수 세척, 알코올 세척, 황산 1 M 용액에 세척하고 다시 역순으로 세척하여 실험하였다. 실험은 정전압 혹은 정전류를 가하여 실행하였다.

전류기로는 potentiostat/galvanostat(EG & G PARC model 273)를 사용하였으며 corrosion software(model M352)를 이용하여 제어를 하였다. 그리고 전극의 회전속도는 스트로보스코프

(Pioneer Electric & Research Co. Model PS30K-1)로 측정하였으며, 용액의 전기전도도의 측정은 conductivity meter(Cole Parmer model M1484-44)를 사용하였다. 니켈층에서 반경방향에 따른 구리의 함량비는 EDS(Philips XL-20)를 사용하여 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4.1 모델의 타당성 조사

모델의 타당성을 확인하기 위하여 모델링 작업을 통해 구해진 전착층의 불균일성 및 구성성분비율을 실험 결과와 비교하였다. 일반적으로 회전원판전극에서 단일 구리도금에 대한 반경방향으로의 불균일성은 실험과 일치됨이 잘 알려져 있으므로¹⁹⁾ 여기서는 수소발생, 구리, 니켈 도금이 동시에 일어나는 니켈층-실제로는 구리와 니켈의 합금층에 대하여 집중적으로 연구하였다.

Table. 1은 수치해석에 사용된 속도론적 인자들과 도금조건들을 나타낸 것이다. 구리와 니켈의 속도론적 인자 α , β , γ 는 각각 Newman¹⁸⁾과 Frederick²⁶⁾의 결과를 이용하였으며 교환전류밀도는 분극곡선으로부터 구하였다. 수소의 인자들은 Andricacos²⁷⁾의 자료를 이용하였으며, 전류분포의 무차원화에 사용한 값은 각 성분들의 한계전류밀도²²⁾의 합인 $35.69\text{mA}/\text{cm}^2$ 을 사용하였다.

계산된 평균 전착층의 두께는 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$\text{Th} = \sum_{j=1}^n \frac{M_j Q_j}{n_j F \bar{D}_j} (j=1=\text{Cu}^{++}, j=2=\text{Ni}^{++}) \cdot (22)$$

전착층의 무차원화는 Th를 평균 전착층의 두께인 Th_{avg} 으로 나눈 값이며, Th_{avg} 는 다음과 같이 정의된다.

$$\text{Th}_{\text{avg}} = \frac{2}{\gamma_0^2} \int_0^{\gamma_0} \text{Th} \cdot r \, dr \dots\dots\dots (23)$$

구리층의 경우 본 실험과 같은 조건에서의 모사 결과 가하는 전위에 따라 반경방향으로의 다소의 불균일성은 있으나 무시할 수 있을 정도이며 거의

Table 1. Parameters and experimental conditions for nickel deposition

Experimental conditions	
Electrolyte	1 M NiSO ₄ , 0.485 M H ₃ BO ₃ , 0.5 M Na ₂ SO ₄ , 0.01 M CuSO ₄
Radius of the disk electrode	0.7cm
Electrolyte conductivity	0.116 (ohm-cm) ⁻¹
Kinematic viscosity	2.43 × 10 ⁻² cm ² /sec
Temperature	25°C
Kinetic parameters*	
1. H ₂	
Exchange current density	3.6 × 10 ⁻⁶ A/cm ²
Diffusion coefficient	5 × 10 ⁻² cm ² /s
Anodic transfer coefficient(α)	0.51
Cathodic transfer coefficient(β)	0.49
Concentration dependency(γ)	1
Number of electrons	1
2. Ni	
Exchange current density	3.3 × 10 ⁻⁶ A/cm ²
Diffusion coefficient	5.42 × 10 ⁻⁶ cm ² /s
Anodic transfer coefficient(α)	0.8
Cathodic transfer coefficient(β)	0.2
Concentration dependency(γ)	1
Number of electrons	2
3. Cu	
Exchange current density	0.1334 × 10 ⁻³ A/cm ²
Diffusion coefficient	5.75 × 10 ⁻⁶ cm ² /s
Anodic transfer coefficient(α)	0.75
Cathodic transfer coefficient(β)	0.25
Concentration dependency(γ)	0.42
Number of electrons	2

* Taken from references (18), (26) and (27)

균일하게 전착되고 있는데 그 이유는 용액속의 구리이온의 양에 비하여 매우 많은 지지 전해질 및 니켈 이온이 들어있어 용액전도도가 좋기 때문으로 생각된다.²⁰⁾

니켈층은 구리와 니켈의 합금이므로 생성된 격자의 형태에 따라 식(22)의 적용을 신중히 고려하여야 한다. Despic²⁸⁾ 등에 의하면 비록 구리가 농도분극에 영향을 받으며 전착되지만 두 금속사이에 혼화성(miscibility)이 좋아서 분리된 상을 보이지 않고 니켈층 전체에 균질 고용체를 보인다고 하였다. 그리고 구리와 니켈은 각각 면심입방정계의 격자 구조를 형성하며 격자상수도 각각 3.62, 3.52 로 비슷하므로 미소량의 구리가 존재하는 니켈층에서는 입방정계를 형성한 니켈층에 구리가 치환된 형태로 존재하리라고 예상되며 식(22)의 적용은 타당하다고 볼 수 있다.

니켈층의 도금시에는 구리, 니켈의 환원반응과 수소발생반응이 동시에 일어난다. Fig. 3은 pH 3의 용액에서 교반이 없는 상태에서 정전위로 -1.2 V 10초, 단전시간 10초를 90번 실행했을때의 수치해석적인 두께와 실제 실험 두께를 비교한 것이며, Fig. 4는 pH 4에서 정전류 -20 mA/cm² 1초, 단전시간 1초로 80분간 도금시킨 것의 비교인데 반경방향에 따른 불균일성이 크게 나타나며 실험결과와 모사결과가 거의 일치하고 있다. Fig. 5와 Fig. 6은 위에서 제시한 각각의 정전위, 정전류 실험에 의한 니켈도금층의 구성성분무게비를 EDS를

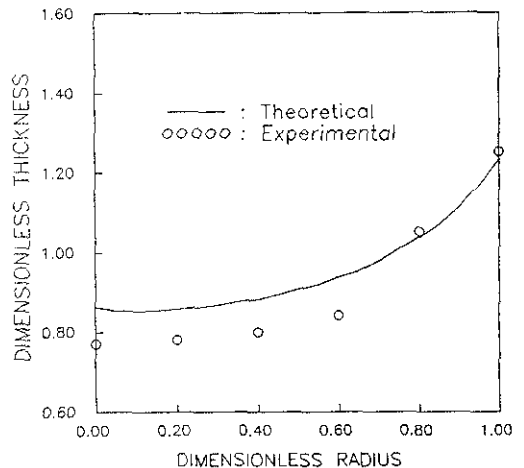


Fig. 3. Dimensionless thickness profile of deposited Ni layer under the potentiostatic condition (pH=3, $V_{ap} = -1.2$ V)

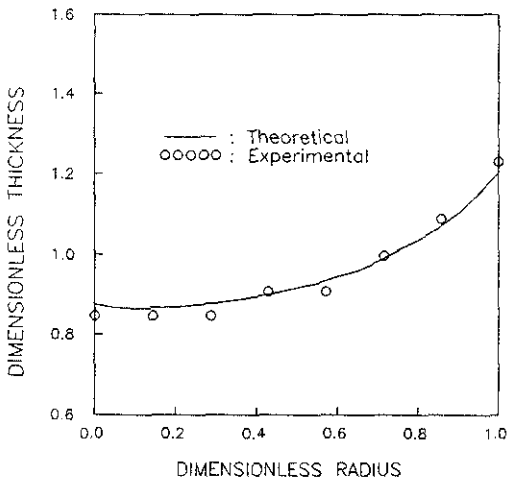


Fig. 4. Dimensionless thickness profile of deposited Ni layer under the galvanostatic condition ($\text{pH}=4, i_{ap} = -20\text{mA}/\text{cm}^2$)

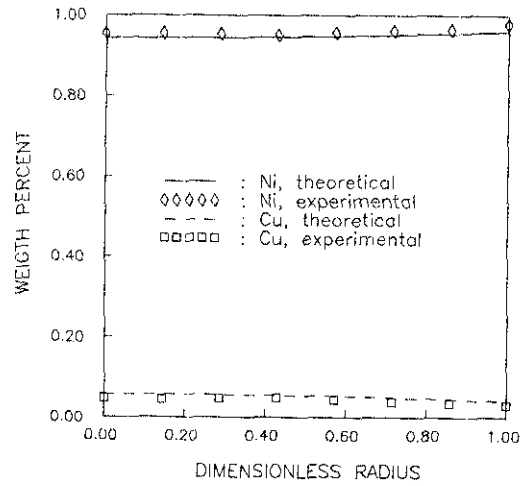


Fig. 6. Weight percent of Cu and Ni in a Ni layer ($\text{pH}=3, i_{ap} = -20\text{mA}/\text{cm}^2$)

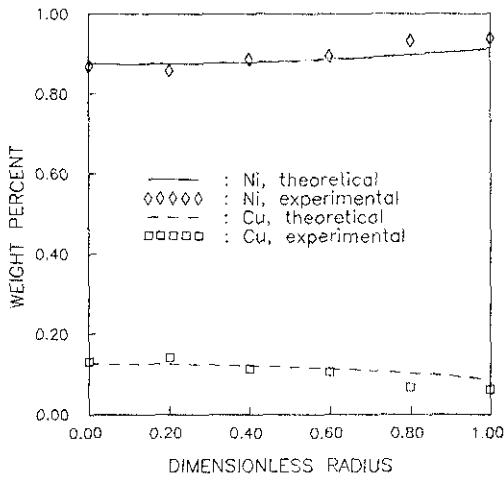


Fig. 5. Weight percent of Cu and Ni in a Ni layer ($\text{pH}=3, V_{ap} = -1.2\text{ V}$)

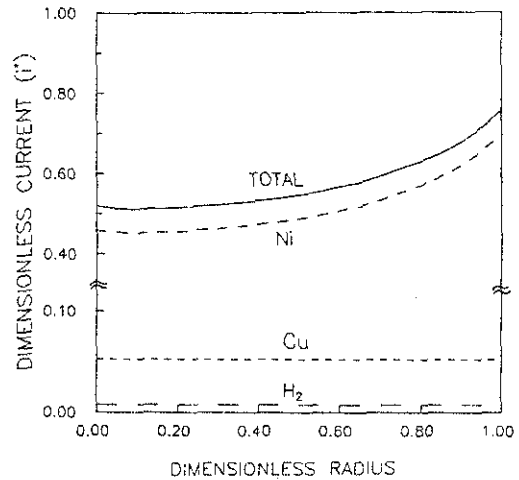


Fig. 7. Dimensionless current distribution of Cu, Ni and H_2 in a Ni layer ($\text{pH}=3, i_{ap} = -20\text{mA}/\text{cm}^2$)

사용하여 분석한 결과를 수치해석적 모사와 비교한 것인데 잘 일치하며 반경방향의 끝으로 갈수록 구리의 함량비가 감소하고 있다.

4. 2 니켈층의 불균일성과 과전압 분포

앞에서 살펴본 것처럼 니켈층에서는 반경방향으로 전착층의 불균일성이 나타나며 구리함량비도 달라진다. Fig. 7은 반경방향에 따른 구리, 니켈 및 수

소반응의 극부전류밀도로서 구리는 농도분극영역에서 전착되므로 회전원판전극의 경우 전체적으로 균일하고 니켈 전착이 불균일성의 주원인이며 따라서 구리함량비도 변하게 됨을 알 수 있다.

Fig. 8은 pH 3의 용액에서 -1.2 V 의 정전압을 가하여 니켈층을 도금시킬 때의 니켈이온의 각 과전압분포를 반경방향에 따라 도시한 것으로 반경방향에 따른 도금두께의 불균일성에 대한 원인을 잘 보여주고 있다. 전체 과전압은 반경에 따라 일정하

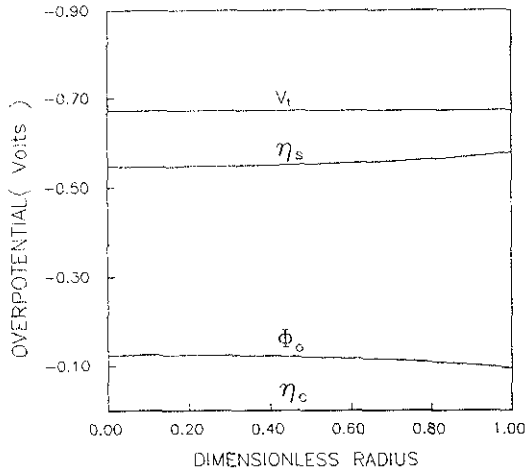


Fig. 8. Overpotential distribution during the Ni deposition (pH=3, $V_{app} = -1.2$ V)

며 용액속의 니켈 이온의 양이 많으므로 농도 과전압은 무시할 수 있을 정도로 작으며 표면 과전압과 용액저항에 의한 과전압이 대부분을 차지하고 있다. Newman¹⁸⁾ 등에 의하면 용액저항에 의한 전압강하가 반경에 따른 극부 전류밀도의 불균일성의 주원인으로 일차전류밀도 분포가 더 불균일성을 보인다고 하였다. Fig. 8에서 용액저항에 의한 전압강하는 반경의 끝으로 갈수록 감소하고 반대로 표면과전압은 증가하여 전착층의 불균일성을 가져온다. 용액저항에 의한 전압강하는 전극의 형태나 전해질의 구성, 그리고 도금용액의 조건에 따라 다른 경향을 보이는데 본 연구에서와 같이 매우 큰 보조전극을 사용한 회전원판전극에서의 전압강하는 가해주는 전류량, 용액의 저항 그리고 온도 등에 좌우된다. 일반적으로 가해주는 전류량을 작게 할수록, 지지전해질 양을 증가시킬수록 혹은 온도를 높일수록 용액저항이 감소하며, 불균일성을 감소시키기 위해 미량의 유기물을 첨가제, periodic current reverse technique²⁹⁾ 또는 current thief³⁰⁾ 등을 사용하기도 한다.

4. 3 다층박막에 대한 모사

전기화학적 방법에 의한 구리-니켈 다층박막의 제작은 여러 연구자에 의해 이루어졌다. 그중

Tench와 White³¹⁾가 제안한 방법대로 구리층은 400 rpm으로 교반하여 도금하고 단전시간을 주어 교반을 멈춘 후 0 rpm에서 니켈층을 도금하고 다시 단전시간동안 교반을 시작하여 구리층을 도금하는 것은, 구리층을 빠르게 전착시켜 도금시간을 단축시키며 니켈층도금시 농도분극의 영역에서 도금되는 구리의 표면농도를 제한하여 구리함량비를 줄여 우수한 다층박막을 제작할 수 있다는 장점을 가지고 있어 한층의 두께가 수십 nm인 다층박막의 제작에 주로 쓰이는 방법이다.

Fig. 9는 위의 같은 방법에 의해 니켈층도금은 -1.2 V에서 2초동안, 구리층도금은 -0.2 V에서 10초동안 도금할 때 전극계면에서의 각각의 이온농도의 변화를 시간에 따라 도시한 것인데, 니켈층도금시에는 구리의 표면농도는 0이고 구리층도금 후 단전시간동안 모든 이온의 전극표면농도가 1에 접근하여 주기적으로 반복됨을 알 수 있다. Fig. 10은 역시 같은 방법에 의한 다층박막의 도금시 각각의 층에서의 시간에 따른 부분전류밀도를 나타낸 것이다. 그림에서 Ni도금시(step 1)의 전류는 음의 값을 나타내나 편의상 양으로 나타내었으며 step 2의 경우 단전시간동안 시멘테이션 반응의 (Cu^{++}/Ni^0 계) 전류를 나타낸 것이다.

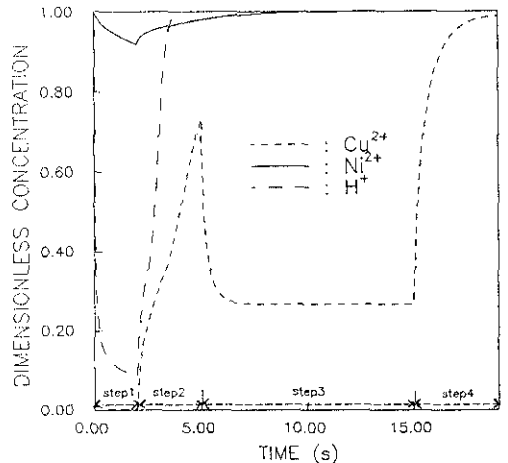


Fig. 9. Dimensionless surface concentration profile of Cu^{2+} , Ni^{2+} and H^+ (pH=3, step1: $V_{app} = -1.2$ V, 2s; step2: 3s; step 3: $V_{app} = -0.2$ V, 10s; step4: 4s)

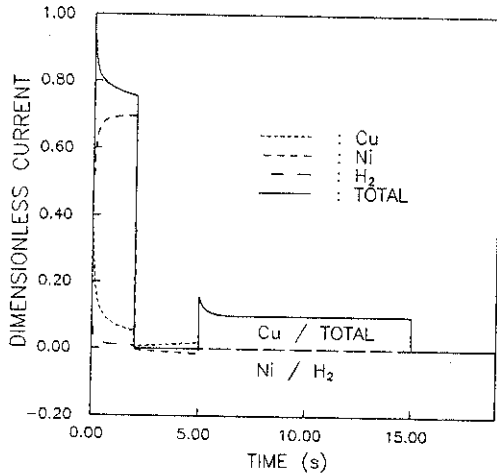


Fig. 10. Dimensionless current profile of Cu^{2+} , Ni^{2+} and H^+ (pH=3, step1: $V_{ap} = -1.2$ V, 2s; step2: 3s; step 3: $V_{ap} = -0.2$ V, 10s; step4: 4s)

4. 4 초격자(superlattice)로의 접근

초격자는 주기적 구조를 가진 다층 박막에서 한 층의 두께가 수 내지 수십원자층 정도되는, 즉 수 Å-수 nm인 다층박막을 말하는데 이때는 격자 자체가 인공적인 것으로 앞에서 언급한 바와 같이 기존에 볼 수 없었던 물성을 가진다.

구리-니켈 다층박막의 경우 위에서 제시한 Tench와 White¹¹⁾의 방법은 구리층의 도금시간을 단축시킨다는 장점이 있어 한층의 두께가 수십 nm가 되는 다층박막의 제작에는 좋은 방법이라고 할 수 있으나 주기가 수 nm정도로 짧아질수록 니켈층에 들어가는 구리불순물의 양이 증가하므로 초격자의 제작에는 부적당하다고 할 수 있다.

모사결과 위와 같은 방법으로 큰 과전압을 가하여 3nm의 니켈층을 도금시켰을 때의 구리 불순물의 함량은 10% 이하로 내려가지 않음을 알 수 있었다. 이러한 결과의 원인은 Fig. 9에서 보듯이 니켈층의 도금전에 단전시간을 주어서 구리의 무차원 표면농도가 1에 접근하므로 초기 니켈층 도금시 큰 과전압에 의해 구리의 전착량이 상대적으로 많아지는 것에서 기인한다. 따라서 초격자의 제작을 위해서는 단전시간을 없애서 구리이온의 표면농도를 항상 낮은 상태로 유지하는 것이 필요하다.

Fig. 11은 교반을 하지 않고 단전시간이 없이 -1.2 V 1초, -0.4 V 10초를 반복하여 행한 실험을 모사한 것이다. 첫번째 니켈층에는 구리의 전류비가 0.2로 높으나 두번째, 세번째 층에서는 전류비가 각각 0.034, 0.025로 급격히 낮아짐을 볼 수 있다. 그러나 니켈층중의 구리의 함량이 시간에 따라 계속 변화하므로 일정한 주기를 가진 다층 박막의 제작을 위해서는 각각의 도금층의 도금시 가해진 전체 전하량을 일정하게 유지시키는 것이 필요하며 이를 위한 공정제어 장치를 이용하는 것이 좋을 것이다.

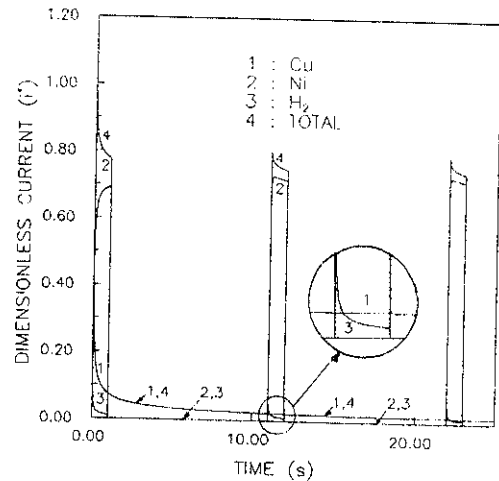


Fig. 11. Dimensionless current profile of Cu^{2+} , Ni^{2+} and H^+ (pH=3, $V_{ap, Ni} = -1.2$ V; $V_{ap, Cu} = -0.2$ V)

5. 결 론

본 연구에서는 전기화학적 방법에 의한 주기구조를 가진 다층박막의 제작에서 각각의 층에 대한 도금공정의 모델링 작업을 통하여 각 층의 도금시의 국부전류밀도 분포를 예측하고 도금된 금속 성분의 함량비를 계산하였으며 이상적인 전착층을 얻기 위한 도금 조건을 제시하였다. 이상의 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 니켈층에 대한 정전위, 정전류 도금에 대한 모사를 하여 전착층의 불균일성을 확인하였으며

이를 실제 실험을 행하여 전착층의 두께 및 구성 성분비를 분석하여 모델과 일치함을 확인하였다.

2) 용액저항에 의한 전압 강하가 전체 도금층의 불균일성에 영향을 주는 주요인임을 알 수 있었다.

3) 니켈층에서의 구리의 함량은 도금층의 불균일성으로 인하여 반경의 끝으로 갈수록 감소함을 알 수 있었다.

4) 초겨자의 제작을 위한 적당한 도금조건 및 방법을 제시하였다.

후 기

본 연구는 과학재단의 우수연구센터인 서울대학교 신소재 박막 가공 및 결정성장 연구센터의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. F. Bunshah, R. Nimmagada, H. J. Doerr, B. A. Mochvan, N. I. Grechanak, and E. V. Dabizha : *Thin Solid Films*, 72(1980) 261
2. P. Simunovich, M. Schlesinger, and D. Snyder : *J. Electrochem. Soc.*, 141(1994) L10
3. T. Jarlborg, and A. J. Freeman : *Phys. Rev. Lett.*, 45(1980) 653
4. M. B. Brodsky : *J. Appl. Phys.*, 52(1981) 1665
5. S. T. Ruggiero, T. W. Barbee, and M. R. Beasley : *Phys. Rev. Lett.*, 45(1980) 1299
6. W. Blum : *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 40(1921) 307
7. C. Ogden : *Plat. and Surf. Finish.*, 73(1986) 130
8. A. Haseeb, J. Celis, and J. Roos : *J. Electrochem. Soc.*, 141(1994) 230
9. D. M. Tench, and J. T. White : *J. Electrochem. Soc.*, 137(1990) 3061
10. A. Brenner, "Electrodeposition of Alloys; Principles and Practices," Academic Press, New York (1963)
11. D. Tench, and J. T. White : *Metall. Trans. A*, 15A(1984) 2040
12. J. Yahalom, and O. Zadok : *J. Mat. Sci.*, 22 (1987) 499
13. D. S. Lashmore, R. Oberle, and M. P. Dariel, in "AESF Third International Pulse Plating Symposium," AESF, Orlando, FL (1986)
14. D. S. Lashmore, and M. P. Dariel : *J. Electrochem. Soc.*, 135(1988) 1218
15. L. H. Bennett, D. S. Lashmore, M. P. Dariel, and M. J. Kaufman : *J. Magn. and Magn. Mater.*, 67(1987) 239
16. L. H. Bennett, L. J. Swartzendruber, D. S. Lashmore, and R. Oberle : *Phys. Rev. B*, 40(1989) 4633
17. J. Newman, in "Electroanalytical Chemistry," Vol 6, A. J. Bard, Ed, Marcel Dekker Inc., New York (1973) 187
18. J. Newman, "Electrochemical Systems," 2nd Ed. Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, NJ (1991)
19. H. H. Wan, and H. Y. Cheh : *J. Electrochem. Soc.*, 135(1988) 643, 658
20. 이철경, 손현준, 강탁 : *한국 표면공학회지*, 23(1990) 125
21. A. M. Pesco, and H. Y. Cheh : *J. Electrochem. Soc.*, 135(1988) 1722
22. M. W. Verbrugge, and C. W. Tobias : *J. Electrochem. Soc.*, 132(1985) 1299
23. V. G. Levich, "Physicochemical Hydrodynamics," Prentice Hall Inc. Englewood Cliff, NJ (1962)
24. W. I. Albery, and M. L. Hitchman, "Rotating-Disk Electrodes," Clarendon Press, Oxford, (1971)

25. J. P. Hoare : J. Electrochem. Soc., 133 (1986) 2491
26. M. Frederick, and U. Landau, in "Magnetic Materials, Process, and Devices," L. T. Romankiw and D. A. Herman, Jr, Eds, PV 90-8, The Electrochem. Soc., Inc., Pennington, NJ (1990) 461
27. P. C. Andricacos, and H. Y. Cheh : J. Electrochem. Soc., 128(1981) 838
28. A. R. Despic, V. D. Jovic, and S. Spaic : J. Electrochem. Soc., 136(1989) 1651
29. K. M. Jeong, C. K. Lee, and H. J. Sohn : J. Electrochem. Soc., 139(1992) 1927
30. P. G. Bischoff, in "Magnetic Materials, Processes, and Devices," L. T. Romankiw and D. A. Herman, Jr, Eds, PV 90-8, The Electrochem. Soc., Inc., Pennington, NJ (1990) 221