강화상 나노입자의 용액 반응성이 구리 도금 박막에 미치는 영향

박지은¹ · 오민주¹ · 김이슬² · 이동윤^{1,2†}

¹부산대학교 인지메카트로닉스공학과, ²부산대학교 차세대기판학과

Influence of Reactivity of Reinforcing Nanoparticles with Aqueous Solution on Electroplating Copper Films

Jieun Park¹, Minju Oh¹, Yiseul Kim² and Dongyun Lee^{1,2†}

¹Department of Cogno-mechatronics Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

²Department of Advanced Circuit Interconnection, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(2013년 10월 31일 접수: 2013년 11월 17일 최종수정 : 2013년 11월 18일 채택)

Abstract To understand how reactivity between reinforcing nanoparticles and aqueous solution affects electrodeposited Cu thin films, two types of commercialized cerium oxide (ceria, CeO₂) nanoparticles were used with copper sulfate electrolyte to form in-situ nanocomposite films. During this process, we observed variation in colors and pH of the electrolyte depending on the manufacturer. Ceria aqueous solution and nickel sulfate (NiSO₄) aqueous solutions were also used for comparison. We checked several parameters which could be key factors contributing to the changes, such as the oxidation number of Cu, chemical impurities of ceria nanoparticles, and so on. Oxidation number was checked by salt formation by chemical reaction between CuSO₄ solution and sodium hydroxide (NaOH) solution. We observed that the color changed when H₂SO₄ was added to the CuSO₄ solution. The same effect was obtained when H₂SO₄ was mixed with ceria solution; the color of ceria solution changed from white to yellow. However, the color of NiSO₄ solution did not show any significant changes. We did observe slight changes in the pH of the solutions in this study. We did not obtain firm evidence to explain the changes observed in this study, but changes in the color of the electrolyte might be caused by interaction of Cu ion and the by-product of ceria. The mechanical properties of the films were examined by nanoindentation, and reaction between ceria and electrolyte presumably affect the mechanical properties of electrodeposited copper films. We also examined their crystal structures and optical properties by X-ray diffraction (XRD) and UV-Vis spectroscopy.

Key words cerium oxide(ceria), oxidation number, salt formation, XRD, nanoindentation.

1. 서 론

전해도금법을 통해 형성된 박막은 부식방지용이나 미관용 코팅, 전기전도도 향상 등을 목적으로 오랫동안 많은 분야에 응용되어 왔으며, 최근에는 낮은 비용으로 high aspect ratio를 갖는 미세구조를 만들 수 있다는 장점 때문에 microelectromechanical systems(MEMS)에 응용되어 각광받고 있다.^{1,2)} 하지만 전해도금법을 이용하여 만들어지는 박막은 주로 순금속 박막이기 때문에 기계적 성질이 좋지 않아 이의 개선을 위하여 세라믹 입자

들을 강화제로 첨가하여 박막을 형성하고 있다. 전기도금법에 의한 금속-세라믹 복합 박막 형성에 주로 사용되는 세라믹 입자는 Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, CeO₂ 등으로 나노 크기의 분말을 전해용액 속에 분산시켜 금속과 함께 전착시키는 electro-co-deposition 방법이 사용된다.³⁻⁸⁾ 이중에서 CeO₂는 분말상태에서 옅은 노란색을 띠는 물질로 박막의 입자 강화제로 사용되는 것 이외에도 여러 가지 장점을 지니고 있어 다양한 분야에서 응용되고 있다.⁹⁾ 특히 가시광선 영역의 파장에 대해서 투명한 반면, 자외선은 강하게 흡수하는 성질을 가지고 있어 광학적으로

[†]Corresponding author

E-Mail : dlee@pusan.ac.kr (D. Lee, Pusan Nat'l. Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

매우 활발하게 연구되고 있다. CeO_2 는 TiO_2 , ZnO 를 대신하여 자외선 차단용 물질로 사용될 수 있고 감광유리의 감광제로도 이용되며,¹⁰⁾ 촉매로도 널리 사용되는데 열에 의한 촉매 작용은 활발하나 빛에 의한 촉매작용은 낮은 성질을 가진다. 자동세척기능이 있는 오븐 내부에 코팅되어 탄수화물을 분해시키는 촉매부터 공해가스에 포함된 SO_2 를 분해시키는 촉매 등 다방면에 응용되고 있다.¹¹⁾ 그리고 CeO_2 는 jeweller's rouge, 즉 적철석(Fe_2O_3) 대용으로 유리, 금속, 광석 등을 연마할 때에 사용되기도 하며 금속의 표면에 코팅하여 부식방지용 막으로도 이용이 가능하다.¹²⁾

최근에 CeO_2 나노입자 강화 구리 박막의 기계적 특성에 대한 연구가 발표되었는데 CeO_2 나노입자의 분산에 대해 서로 상반된 결과를 내어놓고 있다. D. Lee 등은⁷⁾ 전해도금법을 이용한 구리박막 제조 시 CeO_2 를 강화제로 사용하면 구리이온이 포함된 전해용액의 색상과 pH가 변화하는 현상을 관찰하였고, 이는 CeO_2 나노입자의 뭉침현상을 초래하여 구리 박막의 기계적 특성 향상에 좋지 못한 영향을 미치는 것으로 보고하였다. 반면에 V. Mangam 등은⁸⁾ D. Lee 등이 보고한 특징들이 나타나지 않았고 잘 분산된 CeO_2 나노입자에 의하여 구리 박막의 기계적 특성이 향상되었다고 보고하였다.

따라서, 본 연구에서는 위에서 언급한 두 연구의 차이점에 대해 알아보고 뛰어난 특성을 보이는 CeO_2 나노입자의 효율적 응용을 위하여 용액 내에서의 나노입자의 분산에 미치는 요인과 이것이 금속 구리 박막의 기계적 특성에 미치는 영향에 대해 연구하였다.

2. 실험 방법

우선 앞서 언급한 두 연구에서 사용된 CeO_2 나노분말 중 V. Mangam 등은 직접 합성한 분말을 사용하였기 때문에 이와 비슷한 분말을 구매하여 같은 조건으로 실험을 진행하였다. Lee 등이 언급한 용액의 색상 변화는 용액내의 이온과 용액과의 반응에 의한 것으로 생각되며, 그 원인은 공유결합의 변화, 원자간 혹은 분자간의 ligand 형성, 산화수 변화 등인 것으로 추정할 수 있어 이에 대한 연구를 진행 하였다.¹³⁾

본 연구에서 사용된 CeO_2 입자는 A사와 B사에서 상용화되고 있는 입도 20 nm의 분말을 구매하여 사용하였다. 구매한 나노입자를 이용하여 세 가지 Group으로 나누어 도금 용액을 제조 하였다. Group 1의 용액들은 황산구리 5수화물($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Junsei Chemical) 150 g을 증류수 1 L에 혼합한 용액을 기반으로 한 황산구리 수용액들로 첨가물이 없는 용액, 황산 (H_2SO_4 , 97 %, PFP Osaka) 100 g을 첨가한 용액, CeO_2 나노분말 20 g을 첨가한 용액, 그리고 황산과 CeO_2 나노 분말을 첨가한 용액으로 구성되어있다. Group 2는 황산니켈용액으로 황산니켈 6수화물 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Junsei Chemical) 150 g을 증류수 1 L에 혼합하고 황산과 CeO_2 나노분말은 Group 1과 동일한 방법으로 혼합하여 용액을 제조하였다. Group 2는 CeO_2 가 구리 이외의 금속이온을 포함하는 용액에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 제조한 용액이다. Group 3은 위에서 제시한 양의 CeO_2 나노분말과 황산을 증류수 1 L에 혼합하였는데 황산구리와 황산니켈의 영향을 배제한 CeO_2 의 거동을 알아보기 위함이었다. 위의 조성대로 제조한 Group 1, 2, 3의 용액은 Table 1에 나타내었으며, 용액들 중 CeO_2 나노분말을 첨가한 용액은 실온에서 5분간 300 rpm으로 교반(stirring) 시켜주었다. 교반이 끝난 용액들은 12~24시간 간격으로 pH를 pH meter (pH/Ion meter pH-250L, iSTEK)를 이용하여 측정하였으며 그 후에 색의 변화를 관찰하였다.

구리이온의 산화수에 따라 양금의 색이 달라진다는 사실을 토대로 황산구리수용액의 색 변화가 구리이온의 산화수 변화에 따른 것이 아닌지 관찰해 보았다. 황산구리 수용액(Group 1)과 반응시킨 시약은 수산화나트륨(NaOH , 97 %, Junsei Chemical) 10 wt% 수용액으로 다음 반응식은 양금생성반응의 알짜반응이다.

식 (1)에 의해서 생성된 수산화 제2구리는 2가의 구리염 용액에 수산화 알칼리를 반응시켰을 때 생성되며 푸른색을 띤다. 식 (2)에 의해서 생성된 수산화 제1구리

Table 1. Composition of solutions.

	H_2SO_4	CeO_2		H_2SO_4	CeO_2		H_2SO_4	CeO_2
Group 1 : $\text{CuSO}_4(\text{aq})$	-	-	Group 2 : $\text{NiSO}_4(\text{aq})$	-	-	Group 3 : DI water	-	-
	add	-		add	-		add	-
	-	add		-	add		-	add
	add	add		add	add		add	add

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 150 g/L, H_2SO_4 : 100 g/L CeO_2 : 20 g/L

는 1가의 구리염 용액에 수산화알칼리를 반응시켰을 때 노란색 침전물로 생성이 된다.^{13,14)} Group 1의 용액들과 더불어 Group 3의 용액에도 수산화나트륨을 첨가시켜 반응을 살펴보았다.

X선 회절 실험 장치(Xpert-PRO MRD, PANalytical)를 이용하여 제조사 별로 CeO_2 나노분말의 성분을 분석하고 차이를 알아보았다. scanning된 XRD pattern을 이용하여 full width at half maximum(FWHM)을 구하였다. 또한, UV-Vis Spectroscopy를 이용하여 Group 1중 황산만 첨가한 용액과 Group 3의 용액을 서로 다른 부피비로 혼합한 용액의 흡광도를 측정해보았다. Group 3의 용액은 충분한 시간동안 침전시켜 용액 내에 부유하는 CeO_2 분말을 제거하여 준비하였고 혼합비율은 25 vol% 간격으로 0 vol%에서 100 vol% 범위이며 base 물질로는 10 wt% 황산수용액을 사용하였고 350 nm에서 600 nm 범위에서 흡광도를 측정하였다.

CeO_2 나노 입자의 금속 박막의 강화재로서의 역할을 알아보기 위하여 분산된 CeO_2 나노입자를 전착시킨(co-deposition) 구리박막의 기계적 특성을 측정하였다. 이를 위하여 Group 1의 용액 중 황산과 CeO_2 나노분말을 첨가한 용액으로 electro-co-deposition을 시행하였고 나노압입시험기(Nanoindenter, G200TM, Agilent Technologies Inc.)를 이용하여 구리 박막의 기계적 특성을 측정하였다. 용액 내 CeO_2 나노 입자의 분산 정도를 향상시키기 위하여 초음파를 이용하였고 초음파는 2초 동안 인가한 후, 1초 간 정지 후에 다시 인가하는 형태의 pulse 주기로 인가하였다. 전착에 사용된 장비는 IVIUM Technologies사의 CompactStat며 -2 V의 인가전압을 사용하였고 이때의 전류밀도는 약 -50 mA가 되게 유지하였다. 대전극으로 Pt mesh를 사용하였고 기준전극으로 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 나노압입시험에 사용된 팁은 Berkovich tip이며 압입깊이는 3000 nm, strain rate는 0.05/s로 하였다. 박막의 깊이에 따른 기계적 특성을 확인하기 위해, 강성 연속 측정법(Continuous Stiffness Measurement, CSM)을 이용하였다. 마지막으로 energy dispersed spectroscopy(EDS)가 부착된 전계방사형 주사전자

현미경(S-4700, Hitachi)을 이용하여 구리박막의 미세구조와 성분을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

실험에 사용할 용액을 제조한 직후 각 Group의 용액 색을 관찰한 결과 Group 1의 용액들은 푸른색을 띤 반면에(Fig. 1(a)), Group 2의 용액들은 녹색, Group 3의 용액은 투명한 색을 띠었는데 이는 구리 이온과 니켈 이온에 의해서 형성되는 색깔들이다. 24시간 경과 후 용액을 다시 관찰했을 때에는 CeO_2 나노분말을 넣은 황산구리용액의 색이 푸른색에서 초록색으로 변하였으며(Fig. 1(b,c)) Group 3의 용액은 옅은 노란색으로 변하였다(사진은 실지 않음). Group 1중 황산을 첨가하지 않은 용액과 Group 2의 용액들은 색에 변화가 없었다. 흥미로운 점은 황산과 CeO_2 나노분말을 첨가한 Group 1의 용액의 경우 나노분말의 제조사에 따라 다른 양상으로 색이 변했다는 사실이다. 즉, A사의 CeO_2 나노분말을 사용했을 경우에는 황산니켈 수용액과 비슷한 녹색으로 용액의 색이 변했으나(Fig. 1(b)) B사의 CeO_2 나노분말의 경우에는 녹색과 푸른색의 중간 정도의 청록 빛으로 용액의 색이 변화하였다(Fig. 1(c)). 이러한 용액 색의 변화는 용액과 CeO_2 나노분말의 반응에 의한 것이라 판단하였고 어떠한 반응에 의한 것인지에 대해 알아보기 위하여 추가 실험을 진행하였다.

CeO_2 를 포함하는 모든 용액의 pH 변화를 관찰하였다. 전체적으로 CeO_2 나노분말을 첨가함에 따라 약간의 pH 변화를 보였으며 그 변화는 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 따르면 황산과 CeO_2 나노분말을 첨가한 용액의 제조 직후 pH는 0.52, 1시간 후의 pH는 0.23, 24시간 후의 pH는 0.55, 48시간 후의 pH는 0.61로 제조 직후와 큰 차이가 없는 것으로 판단되며, CeO_2 나노분말만 첨가한 용액의 pH는 제조 직후 2.9, 1시간 후 3.05, 24시간 후 3.79, 48시간 후 3.71로 약 23 % 상승하였다. 황산을 첨가한 황산니켈 용액의 제조 직후 pH가 0.11, 12시간 후 0.15, 36시간 후 0.4로 약간 상승하였으나 매우 강한 산

Fig. 1. Color change of Group 1 solutions by holding time and manufacturer: (a) 0 hr; (b) after 24 hr of solution B containing Ceria of A company; (c) after 24 hr of solution B containing Ceria of B company.

Fig. 2. Variation of pH of the solutions with respect to soaking time. (a) copper sulfate solution with sulfuric acid and CeO_2 nanopowder, (b) copper sulfate solution with CeO_2 nanopowder, (c) nickel sulfate solution with sulfuric acid and CeO_2 nanopowder, (d) nickel sulfate solution with CeO_2 nanopowder, (e) CeO_2 and sulfuric acid aqueous solution(Group 3).

성의 용액성질에는 큰 변화가 있었다고 보기는 어려울 것으로 판단된다. CeO_2 나노분말을 첨가한 황산니켈의 pH는 제조 직후 3.24, 12시간 후 4.38, 36시간 후 4.6으로 약 30 % 증가하였다. Group 3 용액, 즉 CeO_2 와 황산을 증류수에 넣어 만든 용액의 경우에는 pH는 제조 직후 0.31, 1시간 후 0.51, 24시간 후 1.1, 48시간 후 0.61로 조금 증가하다 감소하는 추세를 보였다. 황산을 포함하지 않은 용액의 경우 황산을 포함한 용액에 비하여 pH가 더 많이 상승하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 황산에서 더 많이 형성되어질 것으로 판단되는 수소 이온의 양이 그만큼 줄어들기 때문일 것으로 추정된다. 또한, 황산이 포함된 용액 즉 도금공정에 사용되는 용액의 pH도 약간의 변화를 보이기 때문에 이는 도금 공정에서 구리 도금 박막에도 어느 정도 영향을 미칠 것으로 생각된다.

그 다음으로 양금반응 실험을 진행하였다. Group 1의 용액들과 수산화나트륨용액을 반응시킨 결과 모든 용액에서 푸른색 양금이 생성되었다. 그러나, 양금이 형성된 용액을 1시간 이상 두었을 때 황산이 포함된 용액의 경우는 양금이 사라진 반면 황산을 포함하지 않는 용액의 양금은 그대로 남아 있었다. Group 3의 용액에도 수산화나트륨용액을 반응시켜 보았는데 수산화나트륨용액을 가한 즉시 용액의 색이 투명해졌고, 투명해진 용액에 황산을 가했을 때에는 다시 노란색으로 돌아오는 현상이 관찰되었다. 황산구리 수용액은 황산과 CeO_2 나노분말이 함께 존재 할 때 색에 변화를 보였다. 황산과 CeO_2 나노분말을 포함하는 황산구리수용액의 경우 색이 서서히 변화하여 24시간 이상이 지났을 때 완전히 녹색을 띠었고 황산은 포함하지 않고 CeO_2 만 포함되어있는 황산구리 수용액의 경우에는 색에 변화가 없었다. 또한 양

Fig. 3. XRD patterns of CeO_2 nanopowders by manufacturers.

금 생성반응에서 만들어진 양금의 색이 푸른색인 것으로 보아 만들어진 양금은 수산화 제2구리인 것으로 판단되며, 이 결과로 미루어 보아 수용액에 포함되어있는 구리이온은 산화수가 +2인 구리이온이 절대적으로 많을 것으로 판단된다. 그러나, CeO_2 나노분말을 넣은 도금용액의 색의 변화는(Fig. 1) 산화수가 +1인 구리이온도 존재할 수 있음을 말해주고 있으며 이와 더불어 CeO_2 나노분말 자체의 변화에 의해서도 발생할 수 있을 것으로 추정된다. 이것은 Group 3 용액의 색변화를 통해서도 알 수 있는데, CeO_2 나노분말이 황산과 반응하여 이온화되었기 때문에 용액의 색이 변화되었다고 생각된다.¹⁵⁾

CeO_2 나노분말의 제조사 별로 황산구리 수용액의 특성변화에 차이가 있어 두 나노분말의 결정성의 차이를 알아보기 위하여 X선 회절 분석 실험을 해보았다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 두 제조사의 나노분말은 순수한 CeO_2 로 X선회절 무늬의 2θ 위치에는 차이가 없었으나 peak intensity에는 차이가 있었다. 색의 변화가 뚜렷하게 나타났던 A사의 CeO_2 나노분말의 경우가 Fig. 3에서 확인할 수 있듯이 더 큰 intensity와 더 작은 FWHM값을 나타냈는데 이는 A사의 나노분말의 결정성이 더 좋다는 것을 의미한다. 또한, crystal domain의 크기를 Scherrer equation (eq. (3))을 이용하여 확인하였는데 FWHM의 값이 더 작은 A사의 crystal domain의 크기가 더 크게 관찰되었으며 그 값은 Table 2와 같다.¹⁶⁾

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3)$$

τ : size of domain

λ : wave length

β : full width at half maximum(FWHM)

θ : Bragg angle

K : structure factor (≈ 0.9)

두 분말은 결정성외에 밀도에서도 차이를 보였는데 B사의 분말의 밀도가 더 큰 것으로 관찰되었다. 이는 황산구리 수용액 내에서 두 나노분말이 분산되는 형태로

Table 2. Crystal size of CeO₂ nanopowder.

Manufacturer	FWHM(°)	Bragg angle(°)	Size of Domain(Å)
A Co.	0.2342	14.33	6.11
B Co.	0.8029	14.31	1.78

관찰하였는데, 같은 에너지로 초음파 분산을 시켰을 때 B사의 분말은 용액 내에서 완벽하게 분산되지 않고 용액 하층부에 가라앉는 현상을 보였다.

UV-Vis spectroscopy는 앞서 설명한 바와 같이 황산을 첨가한 황산구리용액과 Group 3의 용액을 일정한 부피비로 혼합하여 측정하였다. Fig. 4의 (a)는 CeO₂ 용액이 포함되지 않은 황산구리 수용액의 UV-Vis 흡광 spectrum으로 398 nm의 파장을 흡수하는 것으로 나타났으며 흡광도는 62정도였다. Fig. 4의 (b)는 Group 3 용액을 25 vol% 포함하는 용액의 흡광 spectrum으로 최대 흡광도가 398 nm에서 8.1, (c)는 Group 3 용액을 50 vol% 포함하는 용액의 흡광 spectrum이고 최대 흡광도가 440 nm에서 7.2로 나타났으며, (d)는 Group 3 용액을 75 vol%

Fig. 4. UV-Vis absorption spectra of mixture of copper sulfate solution and CeO₂ solution, (a) copper sulfate solution, (b) copper sulfate solution with 25 vol% ceria solution, (c) 50 vol%, (d) 75 vol% and (e) ceria solution.

포함하는 용액의 흡광 spectrum으로 468 nm에서 5.2로 나타났다. Fig. 4(e)는 CeO₂ 용액의 흡광 spectrum으로 최대 흡광도가 3.6이고 이때의 파장은 437 nm였다. CeO₂ 용액이 포함된 용액의 흡광 spectrum에서는 명확한 peak을 얻지는 못하였으나 CeO₂ 용액의 부피비가 커지면서 최대흡광도가 나타나는 파장이 점점 길어지고 최대흡광도가 낮아지는 것을 확인하였는데 이는 용액 속에 분산되어있는 CeO₂ 나노분말이 흡광되는 과정을 방해하였거나 혹은 이온화된 CeO₂의 농도가 매우 작았기 때문으로 사료된다.

두 종류의 CeO₂ 나노분말을 초음파를 이용하여 분산시켜 도금공정을 통해 제조한 나노입자 강화 구리 박막을 나노압입시험기를 이용하여 기계적 특성을 분석하였다. 실험방법에서 설명하였듯이 초음파 분산은 ex-situ 방법을 이용하였는데 이는 in-situ 방법으로 초음파 에너지를 가할 경우 도금용액의 온도 상승으로 인해 박막의 미세구조에 많은 차이를 보여 이를 배제하기 위해서였다. Fig. 5은 두 종류의 나노복합박막을 나노인덴터로 각각 30번씩 측정한 데이터의 평균값으로 나타낸 L-D 곡선으로 A사의 CeO₂ 나노입자를 사용한 구리 박막의 강도가 B사의 CeO₂ 나노입자를 이용한 구리 박막의 강도에 비해 훨씬 높은 것을 정성적으로 알 수 있다. 예를 들어, 박막 두께의 5% 미만의 깊이(~20 μm)에서 A사의 CeO₂ 나노입자 강화 구리 박막의 load가 B사의 경우에 비해 7배 이상 높은 것을 알 수 있다. 정량적 수치로 보면 A사의 CeO₂ 나노분말을 사용했을 경우의 탄성계수(E) = 123.59 ± 6.063 GPa와 경도(H) = 1.551 ± 0.259 GPa로 B사의 CeO₂ 나노분말을 사용했을 때 얻은 탄성계수(E) = 29.91 ± 4.43 GPa와 경도(H) = 0.357 ± 0.084 GPa에 비해 물성치가 현저히 좋게 나타났다. 이러한 차이는 거시적 관점에서 보면 두 제조사의 CeO₂ 나노분말의 밀도차이에 의한 분산정도의 차이에 의해 발생할 수 있는 것으

Fig. 5. Load-displacement curves of Cu/CeO₂ composite films by nanoindenter depending on manufacturers of the CeO₂ nanopowder.

Fig. 6. SEM micrographs and EDS results of Cu/CeO₂ composite films (a) Cu film with CeO₂ of company A; (b) Cu film with CeO₂ of company B.

로 추정된다. 같은 량의 에너지로 초음파 분산을 했을 때 밀도가 더 높은 B사의 CeO₂ 나노분말이 가라앉아 용액 내에서 충분히 분산되지 못하고 이로 인해 구리박막이 전착될 때에도 구리박막 내에서 CeO₂ 나노분말이 분산되지 못하여 구리 박막의 분산 강화에 크게 기여하지 못한 것이 원인 중의 하나로 생각할 수 있다. 이는 Fig. 6의 EDS 결과를 보면 알 수 있는데 B사의 나노분말을 사용한 구리박막에서의 Ce 함량이 더 적은 것으로 나타났다. 이와 더불어, B사의 CeO₂ 나노분말을 사용했을 때 구리 박막이 조밀하게 형성되지 못한 것을 관찰할 수 있었다. 이는 용액 내에 존재하는 구리 이온 및 수소 이온의 차이에서 기인하는 것으로 보이며, 이러한 차이는 CeO₂ 나노분말과 황산의 반응에 의해 생성된 물질이 황산구리 수용액 내의 구리이온 및 수소 이온과 상호작용하는 방식에 따른 것으로 생각되고, Fig. 1에서 보듯이 용액의 색상 변화에서도 그 영향을 확인할 수 있다. Fig. 1에서와 같은 황산구리 수용액의 색상의 변화가 명확하게 CeO₂ 나노분말과 어떤 상호작용을 하는지는 확실하지 않으나, 미세조직 및 기계적 특성 평가의 결과에서 유추해 봤을 때, B사의 CeO₂ 나노분말이 황산과 반응하여 생성된 물질이 구리이온과 결합하여 전해도금 실험 조건에서의 전착을 방해하는 요인으로 작용했을 것으로 예상된다.

4. 결 론

황산구리 수용액은 황산과 CeO₂ 나노분말이 함께 존

재 할 때 색에 변화를 보였다. 황산과 CeO₂ 나노분말을 포함하는 황산구리수용액의 경우 색이 서서히 변화하여 24시간 이상이 지났을 때에 완전히 녹색을 띠었고 황산은 포함하지 않고 CeO₂만 포함되어있는 황산구리 수용액의 경우에는 색에 변화가 없었다. 또한 양금 생성반응에서 만들어진 양금의 색이 푸른색인 것으로 보아 만들어진 양금은 수산화 제2구리 주를 이루고 있는 것으로 사료되며, 이 결과로 미루어 보아 수용액에 포함되어있는 구리이온은 산화수가 +2인 구리이온이 절대적으로 많을 것으로 판단되나, CeO₂ 나노분말을 넣은 도금용액의 색의 변화는(Fig. 1) 산화수가 +1인 구리이온도 존재할 수 있음을 말해주고 있으며 이와 더불어 CeO₂ 나노분말 자체의 변화에 의해서도 발생할 수 있을 것으로 추정된다.

위의 사실을 알아보기 위해 UV-Vis spectroscopy로 흡광도를 측정해 보았고 용액 속에 분산되어있는 CeO₂ 나노분말이 흡광되는 과정을 방해하거나 이온화된 CeO₂의 농도가 매우 작아 낮은 흡광도를 보인 것으로 사료된다. 황산구리 수용액의 색 변화는 뚜렷하게 나타났던 것에 비하면 pH는 상대적으로 작은 변화를 보였고 이는 CeO₂가 용해되기 위해 용액속의 수소이온이 참여했기 때문으로 보인다. 또한 Group 3의 용액에 수산화나트륨수용액을 첨가했을 경우 투명한 색으로 변하였고 황산을 가했을 때에는 다시 색이 노란색으로 변한 것으로 보아 pH의 변화에 따라 CeO₂의 반응이 달라짐을 알 수 있었다. 제조사별 CeO₂ 나노분말의 제조 방법이 알려지지 않아 XRD pattern등을 이용해서 분석한 결과 A사의

CeO₂ 나노분말의 경우 B사의 경우와 비교했을 때 intensity는 크고 FWHM는 더 작았는데 이로써 A사의 CeO₂ 나노분말의 결정성이 더 좋은 것을 알 수 있었다. 두 종류의 CeO₂ 나노분말을 이용하여 전착한 구리박막의 기계적 특성은 나노납입시험을 통해서 알아보았는데 A사의 나노분말을 이용한 구리박막의 경우가 더 나은 결과를 보였다. 이는 두 나노분말의 밀도차에 의한 용액 내 분산도의 차이와 두 종류의 CeO₂ 나노분말과 도금용액과의 반응성 때문인 것으로 보인다.

CeO₂ 나노분말의 경우 결정의 성장방향에 따라 표면의 산소입자의 안정도에 차이가 있는데¹⁷⁾ 이 차이에 따라 CeO₂ 나노분말 표면의 전기적 안정성이 달라지며 이는 전해질용액 내에서의 나노분말의 거동에 영향을 미칠 것으로 생각된다. 두 종류의 CeO₂ 나노분말 역시 이러한 차이를 보일 것이라 생각되며 이는 추가적인 분석을 필요로 한다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

References

1. L. Durney, *Electroplating engineering handbook* 4th ed., p. 1-26, Van Nostrand Reinhold, New York (1984).
2. K. V. Sharp, R. J. Adrian, J. G. Santiago, J.I. Molho, *The MEMS Handbook*, p. 1-33, CRC, New York (2002).
3. S. Kuo, Y. Chen, M. Ger, W. Hwu, *Mater. Chem. Phys.*, **86**, 5 (2004).
4. B. Szczygieł, M. Kołodziej, *Electrochim. Acta*, **50**, 4188 (2005).
5. B. Xu, H. Wang, S. Dong, B. Jiang, W. Tu, *Electrochem. Commun.*, **7**, 572 (2005).
6. B. Praveen, T. Venkatesha, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 2418 (2008).
7. D. Lee, Y. Gan, X. Chen, J. Kysar, *Mater. Sci. Eng. A*, **447**, 209 (2007).
8. V. Mangam, K. Das, S. Das, *Mater. Chem. Phys.*, **120**, 631 (2010).
9. M. Mogensen, N. Sammes, G. Tompsett, *Solid State Ionics*, **129**, 63 (2000).
10. S. Debnath, M. Islam, M. Khan, *Bull. Mater. Sci.*, **30**(4), 315 (2007).
11. A. Trovarelli, C. Leitenburg, M. Boaro, G. Dolcetti, *Catal. Today*, **50**, 353 (1999).
12. H. Larmie, US Patent, 5,429,647, (1995).
13. R. A. Marusak, K. Doan, S. R. Cummings, *Integrated Approach to Coordination Chemistry: An Inorganic Laboratory Guide*, p.1-20, A John Wiley & Sons, Inc. New Jersey (2007).
14. C. E. Housecroft, A. G. Sharpe, *Inorganic Chemistry*, 3rd ed. p. 637-738, Pearson, Harlow (2008).
15. J. Woodhead, US Patent, 4231893 (1980).
16. A. Patterson, *Phys. Rev.*, **56**, 978 (1939).
17. G. Herman, *Phys. Rev. B*, **59**(23), 14899 (1999).