전해 동박의 표면 형상 및 기계적 물성에 미치는 SPS 첨가제 영향

우태규

전북대학교 공과대학 신소재공학부

The Effects of Bis(3-Sulfo-Propyl)di-Sulfide (SPS) Additives on the Surface Morphology and Mechanical Properties of Electrolytic Copper Foil

Tae-Gyu Woo

Division of Advanced Materials Engineering, College of Engineering, Chonbuk National University, Jeonbuk 54896, Republic of Korea

Abstract: In this study the effects of Bis(3-Sulfo-Propyl)di-Sulfide (SPS) on the elongation, surface morphology and crystal structure of electrolytic copper foil were investigated. Additives HEC (hydroxyethyl cellulose) (A), SPS(B), Coll-A(C) were used in the study, and the additive used as D was a Cl⁻ ion. The study results show that there are large differences in surface roughness and elongation depending on the amount of SPS added, from 0 ppm ~ 40 ppm. In this study, it was verified that the SPS additive plays the role of an accelerating agent, and makes it possible to control grain sizes. Also, the elongation rate increased, with increasing amounts of SPS. In addition, it was determined that SPS improves both the grain size and elongation rate due to its effect on the crystal structure. The addition of 40 ppm SPS resulted in a low surface roughness of less than 1 μm , and the sample showed both low tensile strength and large grain size. Here, the elongation was 9.0%, which represents an increase in elongation of about 300% compared to not adding the additive SPS.

(Received October 13, 2015; Accepted March 29, 2016)

Keywords: electroplating, copper, organic additive, elongation, surface morphology.

1. 서 론

전해 동박은 대량생산이 가능하기에 상대적으로 낮은 가격, 우수한 열 전도성, 낮은 전기저항 등의 장점으로 인하여 산업전반에 걸쳐 많이 이용되고 있다 [1,2]. 또한 압연박 대비 경제성이 높기에 이차전지용 음극소재로 각광받고 있다. 이차전지의 개발 및 발달로 인해 노트북 PC, PDP, 스마트폰 등 휴대기기의 확대가 활발해 지는 계기가 됐으며, 최첨단 산업인 하이브리드 전기자동차(HEV), IT, 지능형 로봇산업, 친환경 에너지 산업 등의 발전에 따라 이들 산업의 핵심 부품인 이차전지 산업의 기술적, 산업적 발전이 절실히 요구되고 있다 [3].

황산-황산구리 도금욕은 구리 전해 도금법에 이용되는 도금욕으로 비교적 빠른 도금속도, 낮은 비용, 낮은 독성, 그리

고 도금 후 동박의 유연성과 강도가 일정하다는 장점을 가지고 있기 때문에 전자산업 부품제조 도금욕으로 광범위하게 사용되고 있으며, 이와 관련된 많은 연구가 이루어지고 있다 [4-9]. 일반적으로 전해 동박의 제조는 타이타늄 드럼(Ti drum)을 이용하여 연속적인 전해도금을 하게 되는데, 타이타늄은 전해액 내에서 부식에 대한 저항성이 크고, 박리제 없이 동박을 쉽게 떼어 낼 수 있고 사용 후에 많은 처리를 하지 않고 재사용할 수 있다는 장점들을 가지고 있기 때문에, 연속 동박 제조공정에서 음극재료로 널리 사용되고 있다 [10].

전해 도금되는 구리는 작은 결정크기를 갖도록 도금되어 질 수 있다. 그러므로 전해도금된 구리는 평탄한 동박을 제공하고 그러한 동박은 높은 종횡비의 홈을 가공이 없도록 채우는 곳에 사용되어 질 수 있다 [11-13]. 게다가 전해도금은 PVD 또는 CVD 공정보다 상당히 값싼 공정을 제공한다. 입체크기, 표면형상, 구조, 그리고 전착된 구리의 응력은 소재에의 적용을 위하여 중요하며, 이러한 특성들은 성능과 신뢰성에 영향을 미칠 수 있다. 전해도금된 동박들의 구조는 전해

*Corresponding Author: Tae-Gyu Woo

[Tel: 82-63-219-5357, E-mail: goodman@jbnu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Table 1. Conditions of additives in the sulfate baths.

	Additive amount (ppm)			
	Additive A (HEC)	Additive B (SPS)	Additive C (Coll-A)	Additive D (Cl-)
(a)	200	0	100	50
(b)	200	10	100	50
(c)	200	20	100	50
(d)	200	40	100	50

액의 조성, 음극 전압, 전류밀도, pH와 같은 다양한 도금 변수에 영향을 받는다 [14]. 전해액내에 첨가된 적은양의 유기 첨가제(분자)는 구조에 영향을 미치고 높은 휘도를 갖는 균일한 층의 형성을 촉진시키며 또한 구리 전착의 기계적 특성에 영향을 미친다 [13].

현재 황산구리 도금액 기반의 전기 도금액에는 SPS(Bis(3-Sulfo-Propyl)di-Sulfide), gelatin, thiourea, PEG, DPS, MPSA, 등 다양한 유기물 첨가제와 Cl이온이 전기 도금층의 표면 특성을 향상시키기 위해 이용되고 있다 [1,13,15-18]. SPS는 일반적으로 구리 전기도금에서 틈채움(gap filling)을 위한 가속제로 알려져 있으나, Lee 등은 [18] 무전해 도금공정에서 SPS는 첨가되는 농도에 따라 가속 및 억제 효과를 가지고 있다고 하였다. Cl이온은 유기첨가제와 seed의 접촉을 향상시켜 성장기구(mechanism)와 전류밀도에 영향을 준다 [17]. gelatin과 thiourea는 구리 박막의 표면조도 및 거칠기를 개선하기 위해 많이 사용되며, 구리박막의 부식방지를 위한 첨가제로 사용한다 [1,19].

본 연구에서는 유기첨가제 SPS와 2종과 무기첨가제 Cl이온을 이용하여 전해동박을 이용한 이차전지 음극소재에 적합한 기계적 물성에 대한 분석과 표면 특성에 대하여 조사하였다. 또한 연신율에 대한 영향력을 평가하기 위하여 전착층의 결정구조에 대하여 연구하였다.

2. 실험조건

2.1. 전해도금

전기도금 공정을 이용하여 동박을 제조하기 위하여 2 L 용량의 전해 도금조를 사용하였으며, 도금조내의 전해액의 원활한 교반을 위하여 공기를 2 L/min로 공급하여 일정한 유속을 형성하였다. 도금이 진행되는 동안 온도는 50 °C(±0.5 °C)로 일정하게 유지 하였다. 양극으로는 불용성 양극을 사용하였으며, 음극으로는 50 mm × 150 mm 티타늄 판을 연마지를 이용하여 #1500까지 순차적으로 연마하여 사용하였다. 전해

Fig. 1. A schematic diagram of electroplating bath.

액은 초 순수 장치(Elix[®] 3, Millipore, U.S.A)를 이용한 증류수와 CuSO₄·5H₂O, H₂SO₄를 이용하여 Cu 50 g/L+H₂SO₄ 100 g/L 조성으로 제조하였다. 양극과 음극간 거리는 10 cm로 일정하게 유지하였고, 시편의 전체적인 두께는 16 μm로 전착하였다. 첨가제 A는 평활제로써 고분자 유기물인 HEC이며, 첨가제 B는 가속제인 SPS를 사용하였으며, 첨가제 C는 광택제로써 저분자 유기물인 Coll-A를 사용하였다. 첨가제 D는 HCl을 이용하여 Cl 이온을 공급하였으며, 첨가제는 복합적으로 첨가하여 실험하였다. 이러한 전해 도금조 모식도를 그림 1에 첨가제 투입조건을 표 1에 각각 나타내었다.

2.2. 분석

전착층의 표면형상과 결정크기 및 결정구조를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(FESEM, SU-70, Hitachi, Japan), XRD(Dmax III-A type, Rigaku Co., Japan)을 사용하였으며, 표면조도와 비저항을 측정하기 위하여 표면조도측정기(SV-3000M4, Mitutoyo, Japan)와 four-point probe(CMT-SR1000N, AIT, Korea)장치를 사용하였다. 전착층의 두께를 확인하기 위하여 XRF(X-Starta 960, Oxford, U.S.A.)를 이용하여 16포인트를 측정하였다. 또한 동박의 인장강도와 연신율을 측정하기 위하여 인장시험기(AG-X, Shimadzu, Japan)를 사용하였으며, 샘플은 타이타늄 판으로부터 분리하여 IPC-TM-650 규격에 맞게 12.7 mm × 100 mm 크기로 절단하여 측정하였다. 전착층의 수직단면의 결정성장 방향 및 결정크기를 측정하기 위하여 EBSD(EDAX-TSL; S-4300se, Hitachi, Japan)를 이용하였으며, 각각의 측정된 분석 결과는 SPS 첨가량에 따른 유의차 분석을 위하여 Minitab 통계프로그램을 사용하였다.

Fig. 2. The 30-degree tilted SEM images of copper foil with SPS additives: (a) 0 ppm, (b) 10 ppm, (c) 20 ppm, and (d) 40 ppm.

Fig. 3. Surface roughness of copper foil with SPS additives: (a) 0 ppm, (b) 10 ppm, (c) 20 ppm, and (d) 40 ppm.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 기준조건의 전해액에 SPS 첨가제를 0 ~ 40 ppm 첨가후 전해도금한 동박층의 표면을 분석한 결과이다. 첨가제 SPS를 첨가하지 않는 경우(a)와 첨가제를 10 ppm이상 첨가한 경우(b ~ d) 표면에서의 결정의 크기의 변화가 현저하게 나타나고 있다. SPS를 첨가하지 않는 경우 표면에 10 μm 이

Fig. 4. Resistivity of copper foil with SPS additives: (a) 0 ppm, (b) 10 ppm, (c) 20 ppm, and (d) 40 ppm.

(square: measurement value of test sample, triangle: theoretical value of equation no.1)

상의 큰 결정들이 많이 존재하는 반면 SPS를 10 ppm이상 첨가한 경우에는 이러한 큰 결정들이 사라지고 표면이 평탄화되었다. 이러한 결과는 그림 3의 표면조도(R_z)를 비교한 결과에서 확인 할 수 있다. SPS를 첨가하지 않는 경우(a) 표면조도(R_z) 1.53 μm 로 SPS를 첨가한 군 대비 200% 이상 높은 수치를 나타내고 있다. 그러나 SPS를 첨가한 (b) ~ (d)군의 경

Fig. 5. Tensile strength of electrodeposited copper foil with SPS additives concentrations in bath solutions: (a) 0 ppm, (b) 10 ppm, (c) 20 ppm, (d) 40 ppm.

Fig. 6. Elongation of electrodeposited copper foil with SPS additives concentrations in bath solutions: (a) 0 ppm, (b) 10 ppm, (c) 20 ppm, and (d) 40 ppm.

우 첨가량 증가에 따른 표면조도의 유의차는 없다(p -value: 0.052). 또한 표면조도(R_z) $1.0 \mu\text{m}$ 이하의 조건으로 이차전지 음극소재로 사용시 찍힘 문제로 인한 사용 제한에는 문제가 없다고 볼 수 있다. 가속제인 SPS와 기본적으로 첨가되어 있는 억제제, 평탄제와의 상호 작용을 통하여 평활한 표면을 이루는 것으로 판단된다.

그림 4는 SPS 첨가량에 따른 면저항 측정기를 이용하여 전착층의 비저항을 측정한 결과(기호: $\square$)와 이론식을 적용한 전착층의 비저항값(기호: $\triangle$)을 나타내었다. SPS를 첨가하지 않은 경우(a) 비저항이 $1.83 \mu\Omega\text{-cm}$ 으로 일반적인 벌크 상태의 구리의 비저항 $1.67 \mu\Omega\text{-cm}$ 대비 높은 수치를 나타내고 있다. Kuan [20] 등에 따르면 표면 거칠기 상수 S 를 근사식에 사용하여 전기 비저항 값을 산출 할 수 있다고 하였다.

Table 2. Grain size of electrodeposited copper foil with SPS additives concentrations in the solutions.

	0 ppm(a)	10 ppm(b)	20 ppm(c)	40 ppm(d)
Grain size (avg. nm)	320	570	560	600
Number of grains (ea)	1,589	452	447	362

S 는 실험에 근거를 둔 상수로 1보다 크며 표면산란에 관한 식에 곱해서 나타낸다(식 1). 식 1에서 ρ_0 는 벌크상태의 전기 비저항, λ 는 전자의 평균자유행로(mean free path), t 는 전착층의 두께, g 는 전착층의 평균 결정립 크기, p 는 표면반사 매개변수(the specularity parameter of the surface)이다. 전자의 평균자유행로는 온도의 함수로 나타나지만 상수로 가정하였으며, Kim [21]이 제시한 40 nm 를 적용하여 이론값을 산출하였다. Kuan 등이 제안한 식 1에 따르면 표면 거칠기 S 가 증가할수록 전기 비저항은 증가한다 하였다. 이러한 경향은 본 연구결과와 일치하였다. 표면조도가 높은 (a)군 대비 표면조도가 낮은 (b) ~ (d)군에서 비저항이 낮게 나타나고 있으며, (b) ~ (d)군에서 표면조도의 변화현상과 동일한 경향으로 비저항의 변화도를 보이고 있다. 또한 이론적 비저항값과 실측값간의 차가 $0.1 \mu\Omega\text{-cm}$ 이하로 나타나고 있으며, 경향성 또한 일치하고 있다. SPS 첨가제를 첨가한 (b) ~ (d)군에서의 비저항은 통계 분석결과 유의차(p -value: 0.209)가 없는 것으로 표면조도 측정결과와 동일한 경향성을 보이고 있다.

$$\frac{\rho_{film}}{\rho_0} \approx \left\{ 1 + 0.375(1-p) \frac{S\lambda}{t} + 1.5 \left[\frac{R}{(1-R)} \right] \frac{\lambda}{g} \right\} \quad (1)$$

그림 5와 6은 전착층의 인장강도와 연신율을 각각 나타낸 결과이다. 그림 2에서 보면 첨가제를 첨가하지 않은 (a)군의 경우에 표면 결정의 크기가 크고 SPS를 첨가한 (b) ~ (d)군에서 표면의 결정 크기가 미세하기에 인장강도가 (a)군에서 낮고, (b) ~ (d)군에서 높게 나타나야 하나 상반된 결과를 보이는 이유는 도금층 내부의 결정립의 크기가 (a)군 대비 크기 때문이며, 뒤에서 EBSD결과를 통하여 다시 설명 하도록 하겠다. 그림 6의 연신율에 대한 결과를 보면 SPS 첨가량이 10 ppm에서 40 ppm으로 증가 할수록 연신율이 증가하고 있다. SPS 첨가에 따른 전착층의 구조적 변화와 결정립의 크기 변화에 의한 현상으로 생각된다. SPS를 첨가한 (b) ~ (d)군의 경우 적절한 인장강도와 5% 이상의 연신율이 확보 됨으로 전자회로 소재 및 이차전지 음극 소재로서의 활용이 가능하다.

Fig. 7. Orientation maps of electrodeposited copper foil with SPS additives concentrations in bath solutions: (a) 0 ppm, (b) 10 ppm, (c) 20 ppm, and (d) 40 ppm.

Fig. 8. Grain size and elongation of electrodeposited copper foil with SPS additive concentrations in bath solutions: (a) 0 ppm, (b) 10 ppm, (c) 20 ppm, and (d) 40 ppm.

그림 7은 전착층의 결정립의 분포 및 결정립의 크기를 분석하기 위하여 EBSD 장치를 이용하여 전착층의 단면을 분석한 결과이다. 그림 7에서 보면 SPS를 첨가하지 않은 (a)군 대비 SPS를 첨가한 군(b ~ d)에서 결정립의 크기가 증가한 것을 볼 수 있으며, SPS첨가량이 증가되면서 결정립의 크기가 증가하고 결정수가 감소하는 것으로 볼 때 SPS는 가속제 역할을 하고 있음을 확인 할 수 있다. SPS첨가에 따른 결정립의 크기 및 결정립 수를 표 2에 나타내었다. SPS 첨가제를 첨가하지 않은 (a) 군 대비 SPS를 40 ppm 첨가한 (d)군의 경우 약 2배의 결정립의 크기 증가가 있었다. 결정립의 크기 변화와 연신율간의 관계를 그림 8에 나타내었다. SPS 첨가량이 증가하면서 결정립의 크기 증가와 더불어 연신율이 증가하는 관계를 확인 할 수 있다. Hall-Petch 효과에 의하면 결정립

Fig. 9. XRD analysis of electrodeposited copper foil with SPS additives concentrations in bath solutions: (a) 0 ppm, (b) 10 ppm, (c) 20 ppm, and (d) 40 ppm.

Fig. 10. Orientation index (M) of copper foil with various SPS additives concentrations in bath solutions: (a) 0 ppm, (b) 10 ppm, (c) 20 ppm, and (d) 40 ppm.

의 크기가 감소하면 경도가 증가한다고 하였다. 본 연구에서 SPS첨가에 의한 연신율의 증가 요인은 결정립의 크기 증가로 인한 경도 감소 및 인장강도 감소가 주요 요인으로 나타나고 있다. 또한 결정립 크기가 증가하면서 역으로 결정립의 수는 감소하고 있다. 이러한 결과는 그림 4의 SPS 첨가에 따른 비저항 감소에 영향을 미치는데, 이는 나노사이즈의 결정립에서는 경계면의 비탄성산란에 의해 비저항이 증가하게 되는데 성장된 결정립에서는 결정립계면 분율의 감소로 비탄성 산란이 감소하여 비저항도 비례하여 감소하기 때문이다 [22].

그림 9는 SPS 첨가량에 따른 표면층의 XRD 분석 결과이다. 모든 실험군에서 다결정구조를 보이고 있으며, SPS첨가량이 증가하면서 (111), (200) 픽의 강도가 증가하는 현상을

보이고 있다.

SPS 농도변화에 따른 전해 도금표면의 결정방위를 알아보기 위하여 Yoshimura 등 [23,24]이 제안한 orientation index(M)을 분석한 결과를 그림 10에 나타내었다. (111)면을 갖는 시편의 경우 다음과 같은 방법으로 orientation index(M)를 계산되었다.

$$IFR(111)=IF(111)/\{IF(111)+IF(200)+IF(220)+IF(311)\} \quad (2)$$

$$IR(111)=I(111)/\{I(111)+I(200)+I(220)+I(311)\} \quad (3)$$

$$M(111)=IR(111)/IFR(111) \quad (4)$$

IF(111)은 JCPDS cards 에서의 XRD 강도이며 I(111)은 실험값이다. 만약 M 값이 1보다 큰 수를 가지고 있으면, 이것은 (111)면에 평행한 우선방위를 가지는 것이고, M 값이 1보다 작은 값을 가지는 경우에는 우선방위가 감소한다는 것을 나타낸다. SPS첨가제의 첨가에 따른 가장 큰 영향력을 보이는 결정구조는 (220)방향으로 성장하는 결정구조이다. SPS 10 ppm 첨가시 M 값이 급격히 감소하여 첨가량 증가시 큰 변화를 보이지 않고 있다. 또한 (200)방향으로는 SPS 첨가량 10 ppm 첨가시 급격히 증가한 후 증가폭이 감소함을 볼 수 있다. SPS 첨가로 결정성장시 (200)방향에 평행한 방향으로 결정립이 주로 성장을 확인 할 수 있었으며, 다결정구조를 보이고 있음을 확인 할 수 있었다. 구리의 각 면간의 표면 에너지의 크기는 (111)면이 가장 작으며, (200), (220) 순으로 크다 하였다. 이러한 현상은 음극 표면에서의 전착시 원자들의 이동성이 큰 전착조건에서는 낮은 표면에너지를 가지는 면으로 우선 배향하며 이동성이 낮은 조건에서는 전착될 경우에는 높은 표면에너지의 면으로 우선 배향 된다 하였다 [25]. 이러한 결과는 SPS첨가제를 첨가하지 않는 경우 표면에서 Cu 이온이 전착 표면에서 이동이 자유롭지 못하기 때문에 표면 에너지가 높은 (220)면으로 성장을 하였으며, SPS 첨가에 따라 표면에너지가 낮은 (200)면으로 우선 배향되는 결과를 보이고 있다. SPS 첨가에 따라 표면에서의 억제제와 평활제와의 상호 작용에 의하여 표면에서의 균일한 전착층 형성과 표면에너지가 낮은 결정면으로의 결정성장을 주도함을 확인할 수 있다.

4. 결 론

동박 제조를 위하여 전해도금시 첨가제 SPS에 의한 구리 전착층의 표면의 형상과 기계적, 전기적인 특성에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1. SPS 첨가시 결정립의 성장을 촉진시키는 가속제 역할을 하고 있으며, 결정립의 크기를 증가시키는 영향이 있다. SPS 10 ppm 첨가시 결정립의 크기 증가 현상이 두드러지게 나타나고 있으며, 20 ~ 40 ppm 범위내에서의 결정립의 크기 증가현상은 감소하였다.

2. SPS첨가에 따라 미첨가 군 대비 결정립의 크기 증가현상이 나타나고 있으나, 표면에서의 고른 성장을 통하여 표면 거칠기가 감소하고, 비저항이 감소하는 현상을 보이고 있다. 그러나 SPS 첨가량 10 ppm 이상의 경우 표면조도 및 비저항의 변화는 유의차가 없음으로 표면조도 감소를 위한 첨가량 결정시 20 ppm 이하의 첨가가 절적하다 볼 수 있다.

3. SPS첨가제의 투입에 의하여 결정립의 크기 증가와 더불어 인장강도 감소와 연신율의 증가 현상이 복합적으로 나타나고 있으며, 첨가량이 20 ~ 40 ppm 범위에서 연신율의 증가 현상은 결정립의 크기증가와 더불어 결정구조의 영향과 복합적으로 나타나기 때문이다.

4. SPS 첨가에 따라 결정립의 성장 방위가 (220)방위에 평행하게 성장하는 경향에서 (200)방향에 평행하게 성장하는 경향으로 결정구조의 변화가 두드러지게 나타나고 있으며, 미미하게나마 (111)방향으로 성장하려는 경향에 의해 연신율 증가 현상을 보였다.

위와 같은 결과를 종합해 볼 때, 첨가제 SPS는 가속제 역할을 하는 첨가제로써 결정립의 크기를 증가시키는 역할을 통하여 인장강도 감소 및 연신율 증가 효과를 증명 할 수 있었으며, 10 ~ 20 ppm의 SPS 첨가로 표면이 균일한 이차전지용 음극소재로써의 전해 동박의 제조가 가능함을 확인 할 수 있었다. 또한 결정립 크기와 경도상의 관계를 나타내는 Hall-Petch효과와 연신율과의 연관성도 확인 할 수 있었다.

REFERENCES

1. M. H. Kim, H. R. Cha, C. S. Choi, J. M. Kim and D. Y. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **48**, 884 (2010).
2. S. H. Kim, D. H. Shin, Y. S. Choi, J. G. Kim and S. H. Kim, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **43**, 538 (2005).
3. H. C. Jung, G. H. Kim, H. S. Hong and D. W. Kim, *J. Korean Powder Metall. Inst.* **17**, 175 (2010).
4. C. C. Hu and C. M. Wu, *Surf. Coat. Tech.* **176**, 75 (2003).
5. V. S. Donepudi, R. Venkatachalapathy, P. O. Ozemoyah, C. S. Johnson and J. Prakash, *Electrochem. Solid St.* **4**, C13 (2001).
6. A. Kudelski, M. Janik-Czachor, J. Bukowska, M. Dolata and A. Szummer, *J. Mol. Struct.* **483**, 245 (1999).
7. A. I. Danilov, J. E. T. Andersen, E. B. Molodkina, Yu. M. Polukarov, P. Moller and J. Ulstrup, *Electrochim. Acta* **43**, 733 (1997).
8. T. G. Woo, I. S. Park and K. W. Seol, *Electron. Mater. Lett.* **9**, 535 (2013).
9. T. G. Woo, I. S. Park, H. W. Lee and K. W. Seol, *Korean J. Met. Mater.* **52**, 467 (2014).
10. M. H. Lee, E. K. Park, T. G. Woo, I. S. Park, Y. M. Yoon and K. W. Seol, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **46**, 747 (2008).
11. T. P. Moffat, J. E. Bonevich, W.H. Huber, A. Stanishevski, D.R. Kelly, G.R. Stafford and D. Jossel, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 4524 (2000).
12. P. Taephaisitphongse, Y. Cao and A. C. West, *J. Electrochem. Soc.* **148**, C492 (2001).
13. V. A. Vas'ko, I. Tabakovic, S. C. Riemer and M. T. Kief, *Micro. Engn.* **75**, 71 (2004).
14. A. Vicenzo and P. L. Cavallotti, *J. Appl. Electrochem.* **32**, 743 (2002).
15. J. Y. Lee, S. B. Yim, Y. J. Hwang and K. H. Lee, *J. Kor. Inst. Surf. Eng.* **43**, 289 (2010).
16. T. Y. B. Leung, M. Kang, B. F. Corry and A. A. Gewirth, *J. Electrochem. Soc.* **147**, 3326 (2000).
17. Y. J. Song, J. H. Sea, Y. S. Lee and S. K. Rha, *Kor. J. Mater. Res.* **19**, 344 (2009).
18. C. H. Lee, S. C. Lee and J. J. Kim, *Electrochim. Acta* **50**, 3563 (2005).
19. M. H. Kim, H. R. Cha, C. S. Choi, H. S. Kim and D. Y. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **48**, 757 (2010).
20. T. S. Kuan, C. K. Inoki, G. S. Oehrlein, K. Rose, Y. P. Zhao, G. C. Wang, S. M. Rosnagel and C. Cabral, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **612**, D7.1.1 (2000).
21. J. H. Kim, *Master Thesis*, pp.1-14, Seoul National University, Seoul (2008).
22. S. H. Huh, H. J. Jeon, H. S. Chu, Y. S. Song, S. K. Lee, H. J. Lee and U. H. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **52**, 943 (2014).
23. S. Yoshimura, S. Yoshihara, T. Shirakashi and E. Sato, *Electrochim. Acta* **39**, 589 (1994).
24. A. Ibanez and E. Fatas, *Surf. Coat. Tech.* **191**, 7 (2005).
25. A. Gittis and D. Dobrev, *Thin solid Films* **130**, 335 (1985).