

Cu(I)hexafluoroacetylacetonate 착화합물들의 전기화학적 성질

崔容國* · 鄭炳九 · 申絃國†

전남대학교 자연과학대학 화학과

†삼성전자주식회사

(1993. 4. 19 접수)

Electrochemical Properties of Cu(I)hexafluoroacetylacetonate

Yong-Kook Choi*, Byeong-Goo Jeong, and Hyun-Kook Shin†

Department of Chemistry, Chonnam National University, Kwang-ju 500-757, Korea

†Samsung Electronics Co., Ltd. Yongin-Gun, Korea

(Received April 19, 1993)

요 약. Cu(I)(β -diketonate) 착화합물로서 Cu(I)(hfac)PR₃(P는 phosphine, R은 Me, Et, Bu를 나타낸다) 착물들을 비수용매에서 유리질 탄소전극과 탄소 microelectrode를 사용하여 이들 착물들의 전기화학적 성질을 조사하였다. 아세토니트릴 용액에서 순환 전압-전류법에 의한 Cu(I)(hfac)PR₃ 착물들의 환원과정은 최종생성물이 Cu(0)로 가는 1전자 반응으로 진행되었다. 탄소 microelectrode를 이용한 대시간-전류법에 의해서 이들 착물들이 1전자 반응으로 진행됨을 확인하였으며, 확산계수는 $4.5 \sim 6.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 값으로 나타났다.

ABSTRACT. Complexes of Cu(I)(hfac)PR₃(P: phosphine and R: Me, Et and Bu) as Cu(I)(β -diketonate) compounds have been synthesised and their electrochemical properties have been investigated using glassy carbon and carbon microelectrode in aprotic solvent. Reduction process of Cu(I)(hfac)PR₃ compounds carried out one electron pathway to Cu(0) by cyclic voltammetry in acetonitrile solution. Chronoamperometric curve using carbon microelectrode shows that these complexes are one electron process and diffusion coefficients are $4.5 \sim 6.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$.

서 론

구리의 금속-유기화합물들은 미세전자 회로의 수직적 상호연결물질(vertical interconnection materials)로 사용되며, 이와 같은 새로운 응용 때문에 구리금속착물들은 또 다시 관심을 받아오고 있다. 즉, 구리금속은 물리적 특성으로서 비교적 낮은 고유 비전기저항과 높은 전자이동성을 지니고 있다. 여러 가지 구리금속의 특성 중에서 위의 두 성질은 미래의 소형전자회로의 연결물질로서 구리의 사용 가능성을 보여주고 있다¹. 현재 사용되는 소형전자회로의 연결물질로서는 알루미늄이 쓰여지고 있다. 그러나 끊임없는 Device dimension의 소형화로 인한 전류밀도의 증가는 알루미늄의 낮은 전자 이동성의 문제점을 더욱더 심각하게 만들고 있다. 이와 함께 최근

알루미늄의 대체물질로서 구리박막에 대한 많은 연구가 보고되고 있다.

구리필름 CVD는 전통적으로 Cu(II)의 β -diketonate 화합물을 사용하여 왔다²⁻⁷. 왜냐하면 Cu(II)의 β -diketonate 화합물은 공기 중에서 안정한 화합물이며 금속이 석출될 수 있을 정도로 충분한 증기압을 가지고 있기 때문이다. 그러나 이들이 갖는 몇 가지 문제점 중의 하나인 높은 온도에서의 불균등화반응이 리간드 분해없이 고순도의 구리필름 석출법을 제공할 것인지를 결정하기 위해, 몇몇 연구자들에 의해 일련의 Cu(II)의 (β -diketonate)trialkylphosphine 화합물을 합성하여 왔다⁸⁻¹⁰. 화학적 중착법에 의한 구리박막의 생성에 사용되고 있는 구리 금속 화합물로서는 Cu(II)(β -diketonate)₂, Cu(II)(carbox-

ylate)₂, Cu(I)(β-diketonate) 등이 보고되어 있다. Nast와 그의 공동연구자들¹¹ 및 Chow와 공동연구자들¹²은 Cu(I)acetylaceton을 합성하여 보고한 바 있으며, Nast와 Lepel¹³은 Cu(I)(β-diketonate)의 안정한 착물을 합성하여 이 물질의 물리적 성질을 규명하였다. 1990년대 초에는 Carty와 그의 공동연구자들¹⁴⁻¹⁵이 구리에 결합된 두 분자의 phosphine을 함유하는 많은 수의 Cu(I) β-diketonate 착물을 합성하였다. 위의 여러 화합물 중에서 Cu(I) β-diketonate를 사용한 화학적 증착법은 지금까지 보고된 구리박막 형성온도 중에서 가장 낮은 온도(80°C)에서 구리박막을 형성할 수 있으며, 리간드들의 변화에 따른 박막형성 선택성의 변화가 보고되어 있다. 그러나 일반식 Cu(I)PR₃의 β-diketonate 착물, 곧 구리에 single-monodentate phosphine과 β-diketonate를 포함하는 Cu(I) 착물에 대한 전기화학적인 연구는 아직까지 보고된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 Cu(I)(β-diketonate)PR₃(여기서 P는 phosphine을, R은 Me, Et, Bu를 나타낸다.)의 구리 금속착물들을 시료로 사용하여 순환전압-전류법 및 대시간-전류법의 전기화학적인 기술을 이용하여 이들 착물의 반응속도론적인 산자 및 전기화학적 성질들을 알아보고자 하였다.

실 험

시약 및 기구

착물을 합성할 때에는 공기에 민감한 Cu(I) 화합물의 산화를 피하기 위해 질소분위기에서 행하였다. 본 실험에 사용된 모든 용매는 Aldrich제 특급시약을 증류하여 사용하였다. Phosphine은 Aldrich제 특급시약을 더 이상 정제하지 않고 사용하였으며, cuprous chloride는 Fisher Scientific Company제를 보고된 방법¹⁶으로 재결정하여 사용하였다. 출발물질인 β-diketone은 Aldrich제를 질소기류하에서 증류하고, 사용하기 전에 4 Å 분자체를 넣고 저장하였다. 원소분석은 Yanaco-CHN Coder MT-33로, NMR은 Bruker AC-250P 분광계를, IR spectra는 Perkin-Elmer Model 1620 FT-IR 분광계를, 전자 충격 질량스펙트럼(electron impact mass spectra)는 Finnegan GC-mass 분광계를, X-선회절 연구는 Siemens R3m/v 회절계를 사용하였으며 분자량은

빙점강하법으로 결정하였다.

착물의 합성

본 연구에 사용된 모든 Cu(I)(hfac)PR₃ 착물들은 이미 보고된 방법들^{17,18}에 의해 합성하였으며, 비수용매에서 이들 착물들의 전기화학적 성질을 알아보았다.

전기화학적 측정

본 실험에 사용된 K₃Fe(CN)₆(Mallinckrodt), KNO₃(Alfa Product's Ultra Pure)는 모두 더 이상 정제하지 않고 사용하였으며, 비수용매로 사용한 아세토니트릴(Fischer Scientific)은 분별증류법에 의해 2번 증류한 것을, 지지 전해질로는 0.1 M TBAP를 사용하였다. 순환 전압-전류법(Cyclic Voltammetry) 및 대시간-전류법(Chronoamperometry)은 삼전극법을 사용하였다. 기준전극으로는 Ag/AgNO₃을 사용하였으며, 이는 칼로멜전극(chemtrix RO20)을 개조하여 안쪽에 AgNO₃(0.1 M)을 함유한 아세토니트릴 용액에 은선을 담그고, 바깥 용기에는 0.1 M TBAP 용액을 채워 사용하였으며, 본 논문에서 모든 전위 자료는 이틀 값을 SCE에 대하여 환산한 전위로 표시하였다. 보조전극으로는 백금선전극을, 그리고 작업전극으로는 유리질 탄소전극(geometric area: 0.07 cm²) 및 Bioanalytical systems carbon ultramicro 전극(직경 10 μm)을 사용하였다. 작업전극은 사용하기 전에 매번 0.1 μm Al₂O₃을 현탁시킨 용액을 써서 거울상(mirror image)으로 연마한 후, 전극표면의 고체입자들을 제거하기 위해 Ultrasonic cleaning bath에서 30분간 흔들여 증류수와 아세톤으로 씻은 후, tissue로 닦고 공기 중에서 건조하여 사용하였다. CV 및 CA 측정을 위해 EG & G model 273 Potentiostat/Galvanostat(PAR Co., U.S.A.) 일정전위기를 사용하였다.

결과 및 고찰

Cu(I)(hfac)PR₃ 화합물은 다음과 같은 상호치환반응(Metathesis)에 의하여 합성되었다.



이 반응으로 높은 수율의 생성물을 얻을 수 있었으며 최종 생성물로부터 NaCl을 분리하기는 쉬웠다. 그러나 반응시간이 3시간보다 길 때에는 현탁액을

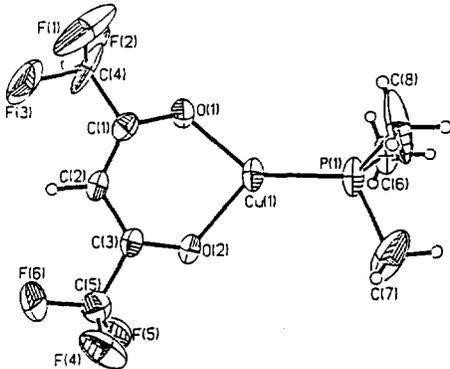
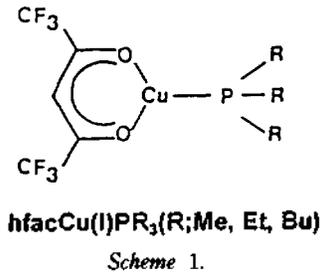


Fig. 1. Crystal structure of Cu(I)(hfac)PMe₃. Ellipsoids are shown at the 50% probability level.

여과하기가 어렵고, 생성물의 수율은 낮았다. 이들 화합물들은 공기 중에 노출시키면 Cu(II) β-diketonate 착물의 특징적인 색깔인 짙은 녹색이나 파란색으로 즉시 변화했다. 이들 착물들의 분석결과로부터 Scheme 1과 같은 구조¹⁷를 예상할 수 있으며, X-ray 자료분석으로부터 분자의 conformation과 atomic numbering을 Fig. 1에 나타냈다.

Cu(I)(hfac)L(L: PMe₃, PEt₃, PBu₃) 착물들을 지지전해질로서 사용한 0.1 M TBAP가 녹아 있는 아세토니트릴용액에 녹여서 순환 전압-전류법에 의한 전기화학적 성질을 알아보았다. Cu(I)(hfac)PMe₃ 착물의 순환 전압-전류곡선을 Fig. 2에 나타냈다. Fig. 2의 a는 Cu(I)(hfac)PMe₃ 착물용액에 대한 CV 곡선을, b는 착물이 들어 있지 않는 잔류전류(background current)를 나타내고 있다. 이들 그림에서 볼 수 있듯이 산화환원 잔류전류는 Cu(I)착물의 산화환원전류에 영향을 미치지 않는다. Fig. 2의 Cu(I)(hfac)PMe₃의 환원과정은 2단계로 진행되며 -0.2 V 근처의 peak는 Cu(I)(hfac)PMe₃가 Cu(0)로 환원반응이 진행할 때 나타나며, -1.45 V 근처의 환원 peak는

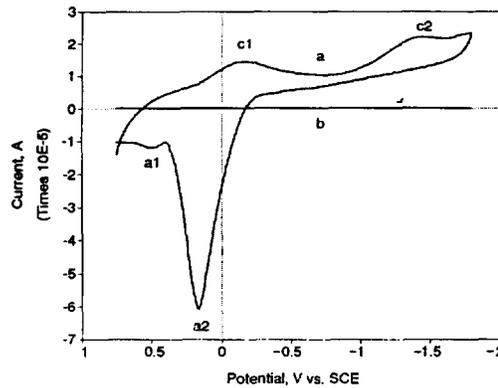


Fig. 2. Cyclic voltammogram recorded at glassy carbon electrode in 0.1 M TBAP-acetonitrile containing 10 mM Cu(I)(hfac)PMe₃ solution. Scan rate was 100 mV/sec.

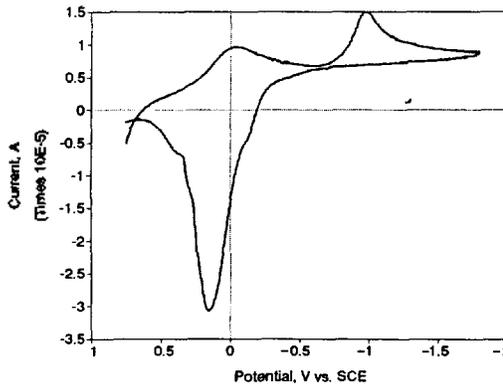


Fig. 3. Cyclic voltammogram recorded at glassy carbon electrode in 0.1 M TBAP-acetonitrile containing 10 mM Cu(I)(hfac)PEt₃ solution. Scan rate was 100 mV/sec.

Cu(I)(hfac)PMe₃가 Cu(0)로 진행되면서 생성된 어떤 부수적인 물질 또는 용액속에 존재하는 불순물들의 환원에 의한 전류이거나 이들 물질이 용매로 사용된 아세토니트릴 등과 반응하여 생성된 어떤 물질들이 환원에 의해 나타난 결과로 볼 수 있다. 또한, a2는 c2가 다시 산화될 때 나타나는 peak로 볼 수 있으며, peak a1은 Cu(0)가 Cu(I)로 산화반응이 진행될 때 peak c1에 대응하는 산화전류를 나타내고 있다. 이와 같은 산화환원 전류 peak는 착물의 리간드가 달라짐에 따라 그 전위가 다르게 나타나고 있다.

Cu(I)(hfac)PEt₃의 전압-전류곡선을 Fig. 3에 나타냈으며, 여러 가지 착물들의 전기화학적 산화환원에

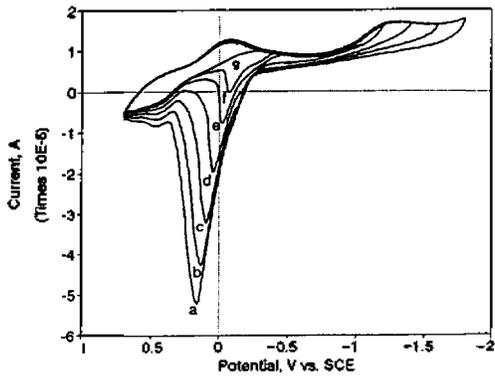


Fig. 4. Cyclic voltammograms recorded at glassy carbon electrode in 0.1 M TBAP-acetonitrile containing 10 mM Cu(I)(hfac)PMe₃ solution according to reverse potential; (a) -1.8, (b) -1.6, (c) -1.4, (d) -1.2, (e) -1.0, (f) -0.8 V, and (g) -0.4 V, respectively. Scan rate was 100 mV/sec.

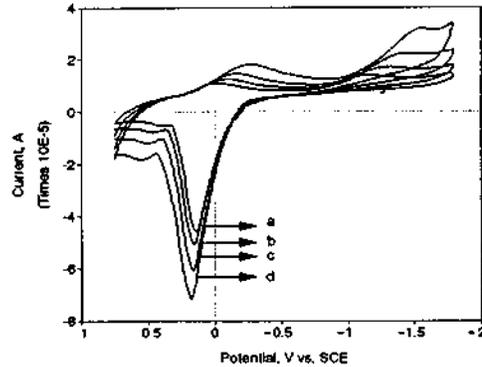


Fig. 5. Cyclic voltammograms recorded at glassy carbon electrode in 0.1 M TBAP-acetonitrile containing 10 mM Cu(I)(hfac)PMe₃ solution according to scan rates; (a) 50, (b) 100, (c) 200, and (d) 400 mV/s.

의한 c1, a1 전압-전류치를 Table 1에 나타냈다. Fig. 2와 3를 비교해 볼 때, Cu(I)(hfac)PEt₃의 환원전위는 Cu(I)(hfac)PMe₃와 비슷한 전위에서 진행되고 있으나, c2의 환원전위는 다르게 나타나고 있다.

Fig. 2의 a2에 해당하는 전류 peak의 특성을 살펴보기 위하여 음전위쪽의 전극전위를 변화시키면서 순환 전압-전류 그림을 측정하여 Fig. 4에 나타냈다. Fig. 2의 c2 전위에서 환원된 물질들이 다시 산화되는 과정에서 나타난다고 가정한 a2의 peak의 크기와 산화전위는 Fig. 4에서 볼 수 있듯이 역방향 주사전위(switching potential)에 따라서 변화하고 있다. 즉 -1.8 V 전위에서보다 -0.8 V 전위에서 역방향으로 주사시킬 경우에 산화전류는 상당량 감소되었으며, 산화전위는 0.2 V에서 -0.2 V로 0.4 V 만큼 음전위쪽으로 이동되어 나타났다. 이와 같은 결과로 미루어 보아 a2는 c2에 대응하는 산화전류인 것으로 추정할 수 있으며, c1 전위에서 환원된 Cu(0)가 유리질 탄소전극의 표면에 석출되어 전극의 특성을 부분적으로 구리전극으로 바꾸어 줌으로써 나타난 결과인 것으로 추정할 수 있다. 즉 Cu(I)가 Cu(0)로 환원된 후, 구리로 입혀진 작업전극에서 용액 속에 존재하는 리간드나 불순물들에 의한 환원반응으로 추정할 수 있다. 그러나 c1에 대응하는 산화전류 및 전위 a1은 그다지 큰 영향을 받지 않았다. 이와 같은 현상들의 메커니즘을 밝히기는 대단히

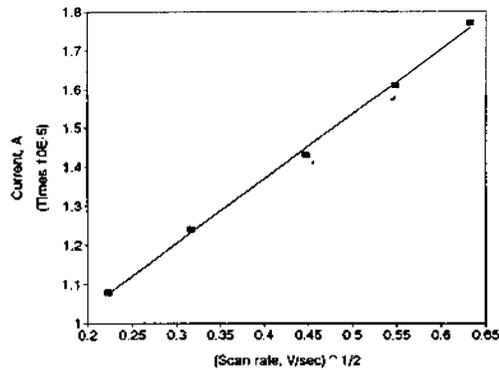


Fig. 6. Plot of i_p versus $v^{1/2}$ from Fig. 5.

어려워 어떤 결론을 얻기는 우리가 따르리라 생각 된다.

또한 이들 산화환원 peak의 특성을 규명하기 위하여 주사속도를 변화시키면서 순환 전압-전류 그림을 측정하여 Fig. 5에 나타냈다. Peak c1, c2 및 a1, a2 모두 주사속도의 영향을 받았으며, c1과 c2는 주사속도가 증가함에 따라 환원전류는 증가하였고 환원전위는 더 음전위쪽으로 이동되었다. 산화전류 a1과 a2 역시 주사속도가 증가함에 따라 증가하였으며 산화전위는 양전위쪽으로 이동하였다.

이들 c1에 해당하는 환원전류는 주사속도 v 의 변화에 따라 도시¹⁹하여 Fig. 6에 나타냈다. $v^{1/2}$ 에 따른 환원전류 i_p 값들이 직선으로 나타나는 것으로 보아 유리질 탄소전극에서 진행되는 착물의 환원반응은 확산지배적으로 진행된다고 해석할 수 있다.

Table 1. Peak potentials and peak currents observed from cyclic voltammetry

Complex	Scan rate, mV/sec	Peak potential, V vs. SCE		Peak current, A	
		E_{pc} (c1)	E_{pa} (a1)	i_{pc} (c1)	i_{pa} (a1)
Cu(I)(hfac)PMe ₃	50	-0.037	0.397	1.08×10^{-5}	5.4×10^{-6}
	100	-0.097	0.442	1.24×10^{-5}	7.9×10^{-6}
	200	-0.167	0.510	1.34×10^{-5}	1.22×10^{-5}
	300	-0.203	0.525	1.61×10^{-5}	1.52×10^{-5}
	400	-0.259	0.553	1.77×10^{-5}	1.77×10^{-5}
Cu(I)(hfac)PEt ₃	50	-0.025	0.372	8.21×10^{-6}	5.3×10^{-6}
	100	-0.051	0.416	1.01×10^{-5}	7.2×10^{-6}
	200	-0.097	0.489	1.17×10^{-5}	1.14×10^{-5}
	300	-0.138	0.513	1.32×10^{-5}	1.31×10^{-5}
	400	-0.197	0.537	1.52×10^{-5}	1.57×10^{-5}
Cu(I)(hfac)PBu ₃	50	-0.021	0.370	9.27×10^{-6}	5.3×10^{-6}
	100	-0.043	0.415	1.15×10^{-5}	7.4×10^{-6}
	200	-0.087	0.481	1.24×10^{-5}	1.20×10^{-6}
	300	-0.112	0.504	1.42×10^{-5}	1.41×10^{-6}
	400	-0.157	0.518	1.69×10^{-5}	1.69×10^{-6}

순환 전압-전류법으로부터 얻은 Cu(I)(hfac)PR₃ 화합물의 산화환원 전위에서 c1, a1들의 data를 Table 1에 나타냈다. Table 1에서 볼 수 있듯이 Cu(I)(hfac)PR₃ 화합물에 결합된 R기에 따라서 산화환원 전위의 위치가 다소 변화되었다. 앞서 이들 c1은 Cu(I)가 Cu(0)로 가는 1전자 반응에 의해 나타난 환원전류라고 가정한 바 있다.

이와 같은 가정을 증명하기 위하여 탄소 microelectrode를 사용하여 10 mM K₃Fe(CN)₆가 용해된 1 M KNO₃ 용액과 Cu(I)(hfac)PMe₃가 용해된 아세토니트릴용액에서 대시간-전류법을 측정하였으며 대표적인 결과를 Fig. 7에 나타냈다. Fig. 7의 (A)는 10 mM K₃Fe(CN)₆가 용해된 1 M KNO₃ 용액에서의 CA 곡선을, (B)는 10 mM Cu(I)(hfac)PMe₃가 용해된 아세토니트릴용액에서의 CA 곡선을 나타내고 있다.

Fig. 7을 다음과 같은 Cottrell 식¹⁹에 따라 $t^{-1/2}$ 에 대해 $i(t)$ 를 도시하였으며, 이들 결과를 Fig. 8에 나타냈다.

$$i(t) = \frac{nFAD^{1/2}C^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (1)$$

여기서 i_p 는 환원전류, n 은 반응에 관여한 전자수, A 는 작업전극의 면적(cm²), D 는 확산계수(cm²/s),

그리고 C^* 는 환원물질의 벌크농도(mole/m³)를 나타낸다.

Fig. 8의 (A)는 10 mM K₃Fe(CN)₆가 용해된 1 M KNO₃에서의 환원전류를 Cottrell식에 따라 도시한 것이며, (B)는 10 mM Cu(I)(hfac)PMe₃가 용해된 아세토니트릴 비수용매에서의 환원전류를 Cottrell식에 따라서 도시한 것이다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 (A)와 (B) 모두 좋은 직선관계가 성립하였으며, 초기의 시간에서는 직선에서 벗어남을 볼 수 있는데, 이와 같은 현상은 초기상태에서 충전전류가 많이 흐르기 때문이다. 또한 대시간-전류곡선은 상당한 noise가 섞인 상태를 나타내고 있는데, 이처럼 noise가 심한 이유는 Cu(I)(hfac)PR₃가 환원되어 Cu(0)상태로 된 다음에 전극표면에 부분적으로 불균일하게 흡착되므로써 oscillation 현상을 일으키는 결과인 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 7에서의 극한전류 i_{∞} 와 Fig. 8로부터 얻은 기울기 S 를 Baranski 등²⁰이 제안한 다음과 같은 식에 대입하면, 착물의 환원에 관여된 전자수 n 을 얻을 수 있다.

$$\frac{n}{n_s} = \frac{S^2 i_{Sx} C^*_s}{S_s^2 i_x C^*} \quad (2)$$

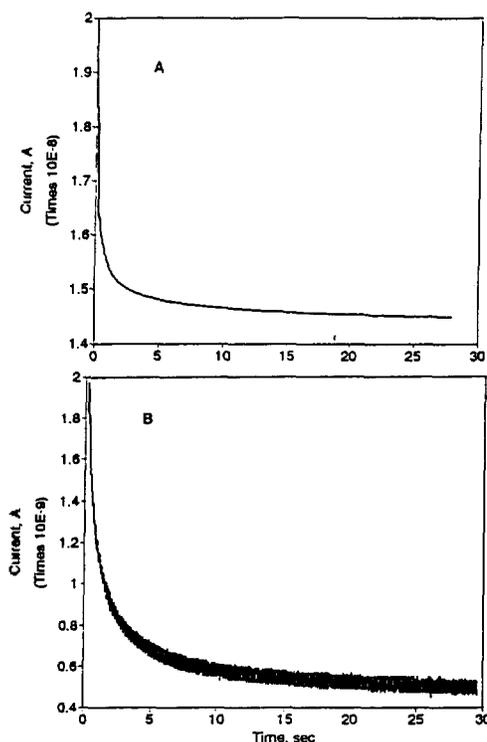


Fig. 7. Chronoamperometric results obtained at carbon microelectrode for the solution of $K_3Fe(CN)_6$ in 1M KNO_3 (A) and 10 mM $Cu(I)(hfac)PMe_3$ in 0.1M TBAP-acetonitrile (B).

여기서 n_s , n 은 표준물질과 미지물질의 반응에 관여된 전자수를, S_s , S 는 $t^{-1/2}$ 에 대한 $i(t)$ 의 도로부터 얻은 표준물질과 미지물질의 기울기, $i_{s\infty}$, i_∞ 는 표준물질과 미지물질의 한계전류, C_s^* , C^* 는 각각 $K_3Fe(CN)_6$ 의 농도(10 mM)와 $Cu(I)(hfac)PMe_3$ 의 농도(1 mM)이다. 식 (2)에는 전극의 면적 뿐만 아니라 벌크농도 C^* 및 용액의 확산계수 D 가 관여하지 않기 때문에 microelectrode를 이용하여 전자수 n 을 상당히 정확하게 구할 수 있다. 이와 같은 방법으로 얻은 n 값을 Table 2에 나타냈다. 이들 결과로 보아 $Cu(I)(hfac)PR_3$ 착물들은 1전자 전이환원반응의 결과로 $Cu(0)$ 까지 환원된다고 생각된다. 실제로 $Cu(I)(hfac)PMe_3$ 의 경우 -0.6 V에서 약 2분 동안 전기분해시킨 후 전극을 꺼내어 관찰해 본 결과 전극 표면에서 $Cu(0)$ 가 흡착되어 있음을 볼 수 있었다. 이와 같은 현상은 $Cu(I)(hfac)$ 착물들은 낮은 온도에서 CVD 방법에 의해 유리나 백금표면위에 증착

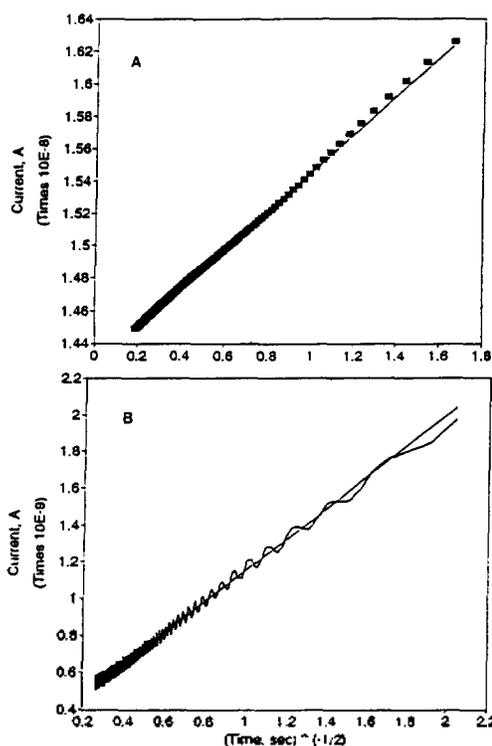


Fig. 8. A classical Cottrell plots for chronoamperometric results shown in Fig. 7.

Table 2. Kinetic parameters for $Cu(I)(hfac)PR_3$ compound

Complex	n	D_s , cm^2/s
$Cu(I)(hfac)PMe_3$	1.01	6.7×10^{-6}
$Cu(I)(hfac)PEt_3$	1.05	4.5×10^{-6}
$Cu(I)(hfac)PBu_3$	0.98	5.9×10^{-6}

시켜 얻은 $Cu(0)$ 와 같은 박막을 전기화학적으로 얻을 수 있을 가능성을 보여주고 있다.

따라서 다음 실험에서는 이들 박막의 표면분석 및 물리적성질을 측정하여 전기적 특성을 규명하고자 한다.

또한 다음화 같은 식으로부터 $Cu(I)(hfac)L$ 화합물들의 확산계수 D 를 구할 수 있다.

$$\frac{D}{D_s} = \frac{i_\infty^2 S_s^2}{i_s^2 S^2} \quad (3)$$

여기서 D_s 와 D 는 각각 $K_3Fe(CN)_6$ 의 확산계수와 아세토니트릴에 $Cu(I)(hfac)L$ 화합물이 용해된 용액

에서의 확산계수를 나타낸다. 즉 $K_3Fe(CN)_6$ 의 확산계수 $3.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 를 대입하면, 미지물질의 확산계수 D 를 구할 수 있다. 이와 같은 방법에 의해 얻은 값들을 Table 2에 나타냈다. Table 2에서 볼 수 있듯이 확산계수 D 는 $4.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s} \sim 6.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ 의 값으로 주어짐으로 보아 $Cu(I)(hfac)PR_3$ 착물들의 확산계수는 리간드 PR_3 의 영향을 크게 받지 않는다고 해석된다.

결 론

구리필름의 화학적 증착의 선구물질로서, $Cu(I)(\beta\text{-diketonate})$ 화합물인 $Cu(I)(hfac)PR_3$ 착물들을 $Na\text{-}hfac$ 과 $Cu(I)ClPR_3$ 의 상호 치환반응으로 합성하였으며, 아세토니트릴용액에서 유리질 탄소전극과 탄소 microelectrode를 사용하여 이들 착물들의 전기 화학적 성질을 조사하였다. 순환 전압-전류법에 의한 $Cu(I)(hfac)PR_3$ 착물들의 환원과정은 최종생성물이 $Cu(0)$ 로 가는 1전자 반응으로 진행되었다.

산화환원전류 peak는 착물의 리간드가 달라짐에 따라 그 전위가 다르게 나타났다. 환원전류를 주사 속도 v 의 변화에 따라 도시하여 보면 $v^{1/2}$ 에 따른 환원전류 i_p 값들이 직선으로 나타났으며 유리질탄소 전극에서 진행되는 착물의 환원반응은 확산 지배적으로 진행되었다.

탄소 microelectrode를 이용하여 10 mM $K_3Fe(CN)_6$ 가 용해된 1 M KNO_3 용액과 $Cu(I)(hfac)PR_3$ 가 용해된 아세토니트릴용액에서 대시간-전류법을 측정하여 얻은, $Cu(I)(hfac)PR_3$ 착물들의 확산계수 D_0 는 $4.5 \sim 6.7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 값으로 주어졌고 이들 값은 리간드 PR_3 의 영향을 크게 받지 않았다.

$Cu(I)(hfac)$ 착물들은 낮은 온도에서 CVD 방법에 의해 유리나 백금표면위에 증착시켜 얻은 $Cu(0)$ 와 같은 박막을 전기화학적으로도 얻을 수 있는 가능성을 보여주고 있다.

인 용 문 헌

1. F. A. Houle, C. R. Jones, T. H. Baum, C. Pico, and C. A. Kovac, *Appl. Phys. Lett.*, **46**, 204 (1985); See also *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. VLSI V*, 351 (1990).
2. R. L. Van Herment, L. B. Spendlove, and R. E. Sievers, *J. Electrochem. Soc.*, **112**(2), 1123 (1965).
3. F. A. Houle, R. J. Wilson, and T. H. Baum, *J. Vac. Sci. Technol.*, **A4**, 2452 (1986).
4. C. Oehr and H. Suhr, *Appl. Phys.* **A45**, 151 (1988).
5. D. Temple and A. Reisman, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 3525 (1989).
6. Y. Arita, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. VLSI V*, 335 (1990).
7. A. E. Kaloyeros, A. Feng, J. Garhart, K. C. Brooks, S. K. Gosh, A. N. Saxena, and F. J. Luethers, *J. Electronic Mat.*, **19**, 271 (1990).
8. H. K. Shin, K. M. Chi, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, M. F. Paffett, and J. D. Farr, *Angew. Chem. Advanced Materials*, **3**, 246 (1991).
9. H. K. Shin, K. M. Chi, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, M. F. Paffett, and J. D. Farr, "Perspectives of Microelectronics materials II", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **204**, 421 (1991).
10. B. Emmert, H. Gsottochneider, and H. Stanger, *Chem. Ber.*, **69**, 1319 (1936).
11. R. Nast, R. Mohr, and C. Schultze, *Chem. Ber.*, **96**, 2127 (1963).
12. Y. L. Chow and G. E. Buono-Core, *Can. J. Chem.*, **61**, 795 (1983).
13. R. Nast and W.-H. Lepel, *Chem. Ber.*, **102**, 3224 (1969).
14. W. A. Anderson, A. J. Carty, G. J. Palenik, and G. Schreiber, *Can. J. Chem.*, **49**, 761 (1971).
15. R. J. Restivo, A. Costin, G. Ferguson, and A. J. Carty, *Can. J. Chem.*, **53**, 1949 (1975).
16. D. D. Perrin, W. L. F. Armargo, and D. R. Perrin, "Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon Press", 1980: Osterlof, *Acta Chem. Scand.*, **4**, 375 (1950).
17. H. K. Shin, M. J. Hampden-Smith, and E. N. Deuser, *Polyhedron*, **10**, 645 (1991).
18. H. K. Shin, K. M. Chi, J. Farkas, M. J. Hampden-Smith, T. T. Kodas, and E. N. Deuser, *Inorg. Chem.*, **31**, 424 (1992).
19. A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical Methods", Chap. 5~6, Wiley, New York (1980).
20. A. S. Baranski, W. R. Fawcett, and C. H. Gilbert, *Anal. Chem.*, **57**, 166 (1985).
21. A. Suchbeta and J. F. Rusling, *Electroanalysis*, **3**, 735 (1991).