

## RDE를 이용한 구리이온의 환원속도 및 전착형태에 관한 고찰

남 상 철 · 엄 성 현 · 이 충 영\* · 탁 용 석 · 남 중 우

인하대학교 화학공학과, \*인하공업전문대학 공업화학과  
(1997년 4월 11일 접수, 1997년 6월 3일 채택)

### A Study on the Kinetics of Copper Ions Reduction and Deposition Morphology with the Rotating Disk Electrode

Sang Cheol Nam, Sung Hyun Um, Choong Young Lee\*, Yongsug Tak, and Chong Woo Nam

Dept. of Chem. Eng., Inha Univ., Incheon 402-751, Korea

\*Dept. of Industrial Chemistry, Inha Technical Junior College, Incheon 402-751, Korea

(Received April 11, 1997, Accepted June 3, 1997)

요 약 : 백금 회전전극을 이용하여 확산지배영역에서의 구리 착화합물의 환원에 대한 전기화학적 특성조사 및 이에 대한 속도인자들을 구하였다. 황산염 용액내에서 Cu(II)의 환원은 2전자, 1단계 반응이며, 염화물 용액내에서의 Cu(II)는 1전자, 2단계 반응으로 환원된다. 환원반응에서의 전달계수는 황산염 용액내에서 Cu(II)가 가장 작으며, 할로젠염 중에서 Cu(I)의 전달계수는 1에 가까운 값을 나타내었다. 염화물 용액안에서 구리이온의 환원에 대한 표준속도상수는 Cu(II)의 환원이 Cu(I)을 출발물질로 할 경우보다 100배 정도 빠른 값을 나타내었다. 그리고 확산계수는  $Cl^-$  존재시의 Cu(II),  $I^-$ ,  $Br^-$ ,  $Cl^-$  존재시의 Cu(I) 및  $SO_4^{2-}$  존재시의 Cu(II)의 순으로 증가하였으며, 각 용액 내에서의 구리이온의 반지름 및 확산에 대한 활성화 에너지도 위의 순서와 동일하게 감소하였다. 회전전극상의 구리전착의 경우 전착전위 및 농도에 따라 불균일한 전착표면을 형성하였으며, 이러한 전착표면의 불균일성은 UV/VIS로 분석이 가능하였다.

**Abstract :** Electrochemical characteristics and kinetic parameters of copper ion reduction were investigated with a platinum rotating disk electrode (RDE) in a diffusion controlled region. Reduction of Cu(II) in sulfate solution had one-step two-electron process, while the reduction of Cu(II) in chloride solution was involved two one-electron processes. The transfer coefficient of Cu(II) in sulfate solution was lowest, and the transfer coefficient of Cu(I) in halide solutions had the value of nearly one. In chloride solutions, electrodeposition rate of Cu(II) was about one hundred times faster than Cu(I). Diffusion coefficient increased in the order of Cu(II) in chloride solution, Cu(I) in the iodide, bromide, chloride solution, Cu(II) in sulfate solution. The calculated ionic radii and activation energy for diffusion decreased in the same order as above. Morphological study on the copper electrodeposition indicated that the electrode surface became rougher as both concentration and reduction potential increases, and the roughness of the surface was analyzed with UV/VIS spectrophotometer.

### 1. 서 론

전극과 용액 계면에서의 반응에 대한 속도론적 고찰은 반응에 참여하는 이온의 용액에서의 확산 즉, 물질전달현상에 대한 이해를 기초로 한다. 특히, 전착이 일어나는 금속이온의 환원 반응에 있어서는 확산을 포함한 속도론적 인자들에 의하여 전착층의 구조와 그 물리적 특성등이 결정되며, 지금까지 금속의 환원에 대해 주로 단순한 수용액이나 고체 전해질로부터의 표면 핵생성과 관련된 연구들이 진행되어 왔다[1~7]. 그러나 실

제의 경우 금속이온들이 용액내에 포함된 음이온들과 결합하여 착화합물의 형태로 존재하며, 이에 대하여 회전전극을 이용한 속도론적 연구는 AgI와 AgCN 용액내에서 Ag이온의 환원과 [1, 8] 시안, 구연산, 인산전해질 내에서 Au이온의 환원[9]에 대한 속도론적 연구가 보고된 바 있다.

그러나 Cu의 경우에는 용액내에 음이온이 존재시에 형성되는 착화합물의 형태 및 구리의 전착에 미치는 확산에 의한 물질전달 및 환원속도에 대한 연구는 미진한 편이다. 용액내에서 이온의 확산계수는 한계전류밀도를 결정지으며, 따라서 전착을

통한 구리의 회수 및 구리 정련의 경우에 있어서 환원효율 및 석출된 구리의 균일성 등을 결정할 뿐만 아니라 용액중에서의 이온의 존재형태를 추측할 수 있는 중요한 자료로 이용될 수 있다[10]. Uceda 및 O'Keefe는[11] 구리의 전착에 있어서 황산 염용액에서 보다 fluosilicate하에서 큰 확산계수를 지니며, 따라서 구리정련시 더 큰 효율을 가짐을 확인한 바 있다. 실제 전착공정에서 구리 전착은 조건에 따라 다른 전착형태의 영역이 있으며, 회전전극을 이용할 경우 황산염용액내에서 dendrite 형태의 구리가 석출되는 임계과전압과 한계전류밀도 사이에는 비례관계를 나타낸다[12].

수용액상에서 구리이온은 Cu(I)과 Cu(II)의 다른 이온상태로 존재하며 할로젠족 음이온과 결합시에 착화합물을 형성하는 것으로 알려져 있다[13]. 본 연구에서는 회전전극을 이용하여 할로젠족 음이온존재 하에서 구리착화합물의 환원시에 확산계수를 구하여 수용액내에서의 구리착화합물 존재형태를 예측하고, 회전전극상의 구리의 전착형태 및 속도에 미치는 여러 요인들을 조사하였다. 그리고 전착된 구리의 표면의 거칠기는 분광학적방법에 의해 조사하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 백금 회전 디스크 전극에 의한 반응속도상수 측정

용액제조에 사용된 CuCl, CuBr, CuI, 산 및 염은 모두 일급 시약을 사용하였다. 반응전극인 백금 회전전극(RDE)는 실험전에 표면을 기계적으로 연마한 다음 trichloroethylene에 24시간 침적시켜 탈지한 후, 증류수로 여러번 반복하여 세척하였다. 백금 RDE의 면적은 0.5 cm<sup>2</sup>이며 HOKUTO DENKO사(일본)의 HR-103A electrode rotator에 연결하여 작동전극으로 사용하였고, 상대전극은 나선형의 백금선을 격막이 설치된 pyrex관에 넣어 이용하였다. 기준전극은 포화칼로멜전극(SCE)를 luggin capillary에 연결하여 사용하였다.

실험장치는 Fig. 1과 같이 pyrex jacket을 cell에 설치하여 magnetic순환펌프로 항온조로부터 cell로 연속해서 공급함으로써 전해질 용액의 온도를 일정하게 유지하였다. Cell은 12M 염산으로 2~3회 세척하여 표면에 흡착된 구리이온을 제거하였으며, 실험전 30분간 질소를 bubbling시켜 용존산소를 제거하고, 실험중에도 Cu(I)이온의 공기중에서의 급속한 산화를 방지하기 위하여, 전해질 윗층을 질소 분위기로 유지하였다. 전위 및 전류의 인가 및 측정은 Potentiostat / Galvanostat(EG & G Princeton Applied Research Model 273)를 GPIB를 이용하여 IBM PC로 제어하였으며, LSV(linear sweep voltammetry) 및 CV(cyclic voltammetry)를 이용하여 반응속도에 대하여 조사하였다.

### 2.2. 회전전극에서의 구리이온의 전착형태 및 표면분석

회전전극에서의 구리이온의 전착 형태는 5N의 25 μm두께의 구리전극을 백금 RDE에 접촉시킨후, teflon holder로 고정하여 전극면적을 0.5 cm<sup>2</sup>를 유지하여 사용하였다. 전극의 전처리는 10% 질산용액에서 탈지한 후, 증류수로 여러 번 반복하여 세척하였다. 전착된 구리는 공기중에서의 산화피막 형성을 최대한 억제하기 위하여 실험 즉시 증류수로 여러번 세척 후 바로 에

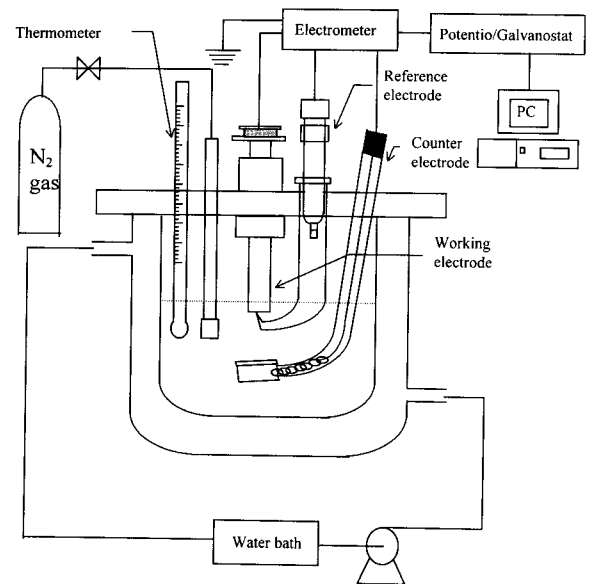


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

탄올로 씻어 건조시킨 후, 이를 질소 분위기 하에서 보관 후 표면 분석하였다. 구리 전극 표면의 morphology는 주사전자현미경(SEM, HITACHI X-650)으로 관찰하였으며, 표면의 거칠기는 UV/VIS Spectrophotometer(Varian, CARY 3E)로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 구리이온의 전기화학적 환원특성

전이원소인 구리이온은 용액중에 Cu(I), Cu(II)의 두가지 형태로 존재하며, 특히 할로젠족 음이온과의 결합시 착이온 형태를 가지게 된다. Cu(I)를 형성하는 CuCl의 경우 수용액 상태에서 매우 난용성(0.11 g/l, 25°C)으로, Cu(I)는 과량의 음이온과 착물을 형성하여 안정한 상태로 존재하게 된다[13, 14]. Cu(II)는 Cl<sup>-</sup> 존재시 일부는 수화되고 나머지는 착물로 존재함을 알 수 있으나, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 존재시에는 이러한 착물이 형성되지 않고 수화된 형태로만 존재하게 된다[14].

백금전극 위에서 Cu(II)의 환원반응에 대하여 0.3V에서 시작하여 -0.6V로 20 mV/s로 주사할 때 Fig. 2는 0.3V와 -0.23V에서 환원반응이 진행되며, -0.5V 부근에서 수소 기체가 발생함에 따라 전류-전압곡선은 급격히 상승함을 나타낸다. 또한 한계전류가 일정전위 영역에서 명확하게 정의되며, 이로부터 Cl<sup>-</sup> 존재시의 Cu(II)의 환원은 Cu(I)로 환원된 후, 다시 Cu<sup>0</sup>로 전착되는 2단계 반응으로 추측된다. 이는 환원도중 전극표면의 관찰에서 첫 번째 전류 plateau가 나타나는 영역에서는 표면변화는 없었으나, 두 번째 영역에서는 붉은색의 구리가 전착되는 것으로부터 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 3에서의 회전속도와 한계전류와의 관계는 각 반응단계에서 한계전류가 Levich식에 의해 이론적으로 계산한 1전자 반응에서의 한계전류에 접근하고 있는 것으로부터 이 반응이 1전자 2단계 반응을 증명해준다. 그리고 Fig. 2에 나타나는 한계전류밀도를 나타내는 전위가 회전속도 증가에 따라 조금씩 anodic 방향으

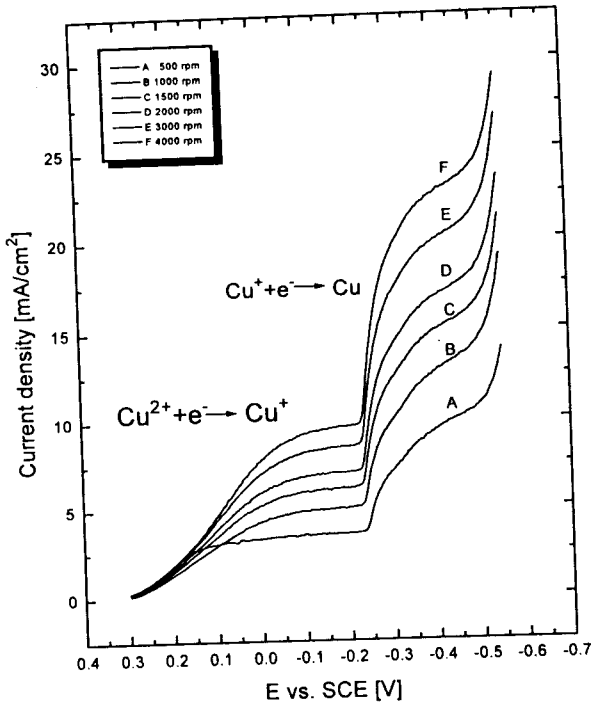


Fig. 2. Linear sweep voltammograms recorded with a Pt RDE in 0.01 M CuCl<sub>2</sub> / 1 M HCl solution at 25°C [scan rate: 20 mV/s].

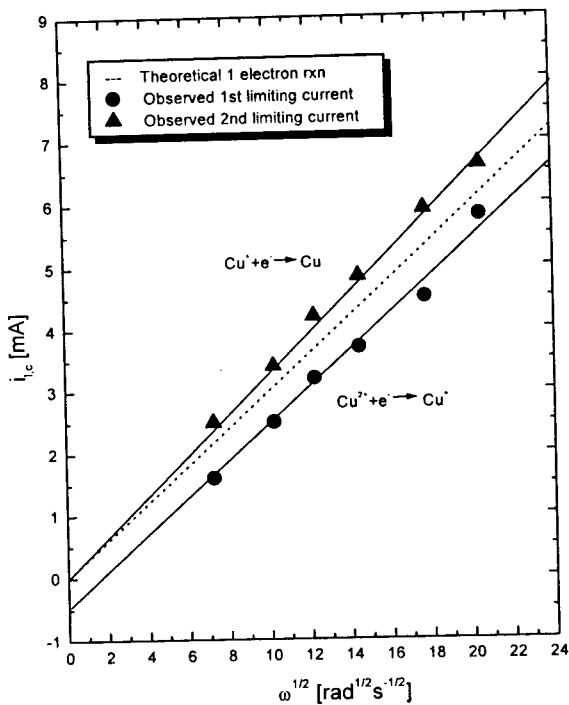


Fig. 3. The plots of limiting current versus  $\omega^{1/2}$  for cathodic reduction of Cu(II) on the Pt RDE [0.01 M CuCl<sub>2</sub> / 1 M HCl].

로 이동함을 알 수 있는데, 이는 회전속도의 증가에 따라서 전

극표면과 bulk용액 사이의 확산 경계층의 두께가 감소하여, 상대적으로 확산에 의해 지배되는 영역이 감소하기 때문으로 해석된다[15].

그러나 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 존재시 Fig. 4에 나타난 Cu(II)의 환원은 Fig. 2와 같이 2단계 반응특성을 보이지 않으며, -0.2 V에서 단일 반응이 진행됨을 알 수 있다. 또한 2전자반응을 가정한 Levich 식을 이용한 계산으로부터 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 존재시에는 Cu(II)에서 Cu<sup>0</sup>로 직접 환원되는 1단계 반응임을 알 수 있었다.

Fig. 5는 염소이온 존재시 온도의 변화에 대한 전위와 전류의 관계를 나타낸다. 한계전류값은 온도가 증가함에 따라 함께 증가하며, 이는 용액내에서 구리이온의 확산이 온도에 의존하고 있음을 알 수 있다. 그리고 전위주사방향의 변화에 대하여 측정된 전류변화의 hysteresis는 동일한 회전속도에서 온도가 증가함에 따라 커짐을 알 수 있다. 이는 온도가 낮을 때에는 전극 표면에서의 구리의 전착과정이 초기의 핵생성의 크기가 매우 작으며 균일하여 plate-like한 전착형상을 지니므로써 전극 표면적이 거의 일정하게 유지되나, 온도가 증가할수록 표면의 거칠기가 증가하여 전극면적이 상대적으로 증가하므로 hysteresis가 증가하는 것으로 생각된다.

### 3.2. RDE상의 구리이온 전착에 대한 반응속도

과량의 지지 전해질 존재하에서 구리이온의 환원반응속도에 대하여 환원과전압이 큰 Tafel 영역에서 조사하였다. 이 영역에서 전압  $\eta$ 와 전류  $i$ 의 관계는[15]

$$\eta = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{i_0}{i_{l,c}} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{(i_{l,c} - i)}{i} \quad (1)$$

으로,  $\alpha$ 는 전달계수,  $i_0$ 는 교환전류밀도이며,  $i_{l,c}$ 는 한계전류밀도이다. Fig. 2의 Cu(II) 환원에 대한 확산지배영역에서  $\eta$ 와  $\log \frac{(i_{l,c} - i)}{i}$ 는 전극의 회전속도에 관계없이 직선관계를 가지며, 이를 Fig. 6에 나타내었다. 과전압  $\eta$ 는 인가전위와 Nernst 식으로부터 얻은 평형전위와의 차로로부터 구하였으며, 식 (1)의  $\alpha$  및  $i_0$ 는 Fig. 6의 기울기와 절편으로부터 구하였다. 이와 함께 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 함유용액내에서의 Cu(II) 환원 및 Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>의 할로젠 음이온을 함유한 용액내에서 Cu(I) 환원반응에 대한  $\alpha$  및  $i_0$ 를 식 (1)로부터 구하였으며, 이를 Table 1에 나타내었다. 전달계수는 Cu(II)의 경우 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 존재시의  $\alpha$ 가 0.4로 가장 작은 값을 나타내며, Cl<sup>-</sup> 존재시에는 첫 번째 환원 단계에서  $\alpha$ 가 0.46, 두 번째 단계에서 0.65의 값을 나타내었다. 그리고 Cu(I)의 경우 할로젠족 음이온 모두에서  $\alpha$ 는 1에 가까운 값을 얻었는데, 이는 음이온의 종류 및 전하수에 따라 환원반응에 대한 활성화에너지에 미치는 영향이 상당한 차이를 나타내고 있음을 알 수 있다.

그리고 표준속도상수  $k^0$ 는 환원반응이 진행되는 전위에서 나타나는 전류를 혼합 Levich식[15]에 대입하여 구한 정방향속도상수  $k_f$ 와

$$k^0 = k_f e^{\frac{\alpha n F \eta}{RT}} \quad (2)$$

전달계수  $\alpha$ 를 이용하여 구하였으며, Table 1에 나타내었다.

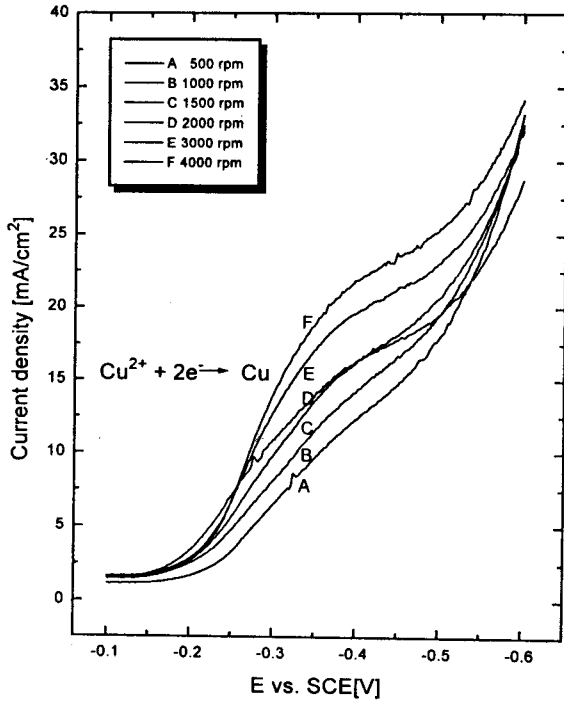


Fig. 4. Linear sweep voltammograms recorded with a Pt RDE in 0.01 M CuSO<sub>4</sub> / 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution at 25°C [scan rate : 20 mV/sec].

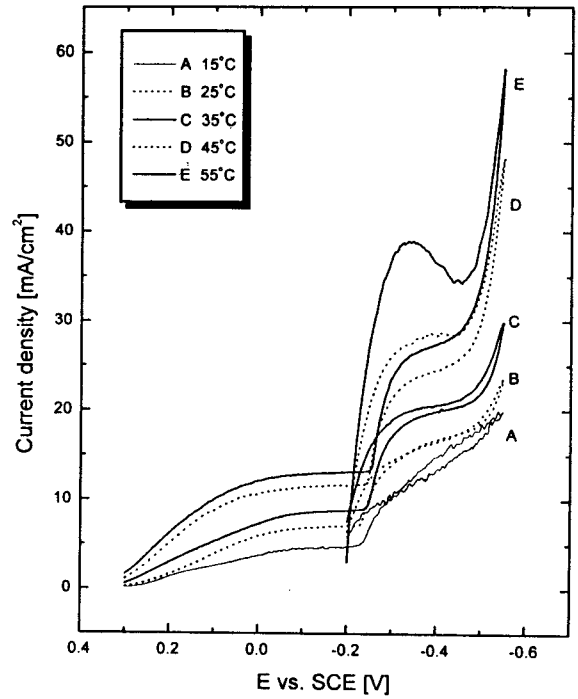


Fig. 5. Cyclic voltammograms recorded with a Pt RDE in 0.01M CuCl<sub>2</sub> / 1 M HCl solution at different temperatures [scan rate : 20 mV/sec].

Table 1. Kinetic Parameters of the Reduction of Copper Ions in Different Solutions on the RDE

		in chloride ( Cl <sup>-</sup> )		
Parameter	Reaction	Cu <sup>2+</sup> + e <sup>-</sup> ----> Cu <sup>+</sup>	Cu <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ----> Cu	
transfer coefficient ( $\alpha$ )		0.46 ± 0.02	0.65 ± 0.03	
exchange current density ( $I_0$ ) [mA/cm <sup>2</sup> ]		(1.71 ± 0.23) × 10 <sup>-2</sup>	(1.01 ± 0.15) × 10 <sup>-2</sup>	
forward reaction rate constant ( $k_f$ ) [cm/s]		(1.88 ± 0.22) × 10 <sup>-2</sup> [0.08 V vs. SCE]	(1.24 ± 0.22) × 10 <sup>-1</sup> [-0.27 V vs. SCE]	
standard rate constant ( $k^0$ ) [cm/s]		(4.85 ± 0.24) × 10 <sup>-6</sup>	(9.23 ± 0.22) × 10 <sup>-6</sup>	
		in sulfate ( SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )		
Parameter	Reaction	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> ----> Cu		
transfer coefficient ( $\alpha$ )		0.40 ± 0.02		
exchange current density ( $I_0$ ) [mA/cm <sup>2</sup> ]		(8.86 ± 0.33) × 10 <sup>-7</sup>		
forward reaction rate constant ( $k_f$ ) [cm/s]		(2.88 ± 0.22) × 10 <sup>-1</sup> [-0.38 V vs. SCE] (3.34 ± 0.24) × 10 <sup>-1</sup> [-0.40 V vs. SCE]		
standard rate constant ( $k^0$ ) [cm/s]		(4.69 ± 0.25) × 10 <sup>-11</sup>		
		Cu <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> ----> Cu		
Parameter	Anion	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
transfer coefficient ( $\alpha$ )		0.96 ± 0.04	0.98 ± 0.02	0.94 ± 0.02
exchange current density ( $I_0$ ) [mA/cm <sup>2</sup> ]		(6.27 ± 0.25) × 10 <sup>-4</sup>	(5.16 ± 0.32) × 10 <sup>-4</sup>	(24.19 ± 0.43) × 10 <sup>-4</sup>
forward reaction rate constant ( $k_f$ ) [cm/s]		(3.83 ± 0.24) × 10 <sup>-1</sup> [-0.27 V vs. SCE]	(2.49 ± 0.18) × 10 <sup>-2</sup> [-0.34 V vs. SCE]	(7.32 ± 0.21) × 10 <sup>-2</sup> [-0.59 V vs. SCE]
standard rate constant ( $k^0$ ) [cm/s]		(11.35 ± 0.32) × 10 <sup>-8</sup>	(1.52 ± 0.34) × 10 <sup>-8</sup>	(2.50 ± 0.33) × 10 <sup>-8</sup>

교환전류밀도, 표준속도상수 모두 평형상태에서 반응이 얼마나 빠르게 진행될 수 있는 지에 대한 척도로서,  $Cl^-$  존재시에  $Cu(II)$ 가 순차적인 반응을 할 경우가  $Cu(I)$ 을 출발물질로 할 경우보다 약 100배 정도 빠르다는 것이 확인되었다. 또한, 음이온이 할로겐일 경우 표준속도상수는 이온의 종류에는 크게 의존하지 않았으나,  $SO_4^{2-}$  존재시에는 크게 감소하였는데, 이는 할로젠족과 결합한 구리이온의 환원이 속도론적으로 훨씬 유리함을 증명하는 것으로서, 위의 경우 속도상수에 영향을 끼치는 인자는 수용액상태에서의 구리이온의 존재형태로 추정되며, 이는 곧 착물을 형성한 구리이온이 단순히 수화된 형태보다는 속도론적으로 유리한 것으로 생각되어진다.

### 3.3. 구리이온의 확산계수

용액중에서의 구리이온의 확산계수는 전극의 회전속도에 따른 한계전류를 Levich식에[15] 대입하여 그 기울기로부터 구하였으며, 확산계수의 온도와 농도에 대한 의존성을 Table 2에 나타내었다. 일정온도에서 음이온에 따른 확산계수는  $Cl^-$  존재시의  $Cu(II)$ 가 다른이온들에 비해 가장 작으며,  $Cu(I)$ 의 경우에는 할로젠 이온중에서  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  순으로 확산계수가 감소하였고,  $SO_4^{2-}$  존재시의  $Cu(II)$ 의 확산계수는 비교적 큰 값을 나타내었다. 이와 같이 음이온의 종류에 따른 확산계수의 차이는 용액중에서의 구리이온의 크기 및 존재 형태에 의존하는 것으로 추측되며, Stokes-Einstein식으로부터[16, 17],

$$\frac{D\mu}{T} = \frac{R}{6\pi rN_A} \quad (3)$$

이온반지름,  $r$  을 계산하여 Table 3에 나타내었다. 이때  $D$ 는 확산계수( $cm^2/s$ ),  $T$ 는 절대온도(K),  $R$ 은 기체상수( $J/mol \cdot K$ ),  $\mu$ 는 점도( $g/cm \cdot s$ ),  $N_A$ 는 Avogadro수이다. 이때,  $D\eta/T$ 값은 비교적 일정한 값을 유지하였으며, 계산된 이온반지름은  $SO_4^{2-}$  존재시의  $Cu(II)$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  존재시의  $Cu(I)$ ,  $Cl^-$  존재시의  $Cu(II)$  순으로 이온반지름이 증가함을 알 수 있었는데, 1가 구리이온의 반지름  $0.96 \times 10^{-8}(cm)$ 을 고려할 때[18], 용액중에서의 구리이온은 그 자체가 확산되지 않고 음이온과 결합된 착물형태를 이룬 상태에서 수화되어 확산되는 것으로 추정된다.  $Cl^-$  존재시의  $Cu(II)$ 가 가장 큰 반지름을 보인 이유는

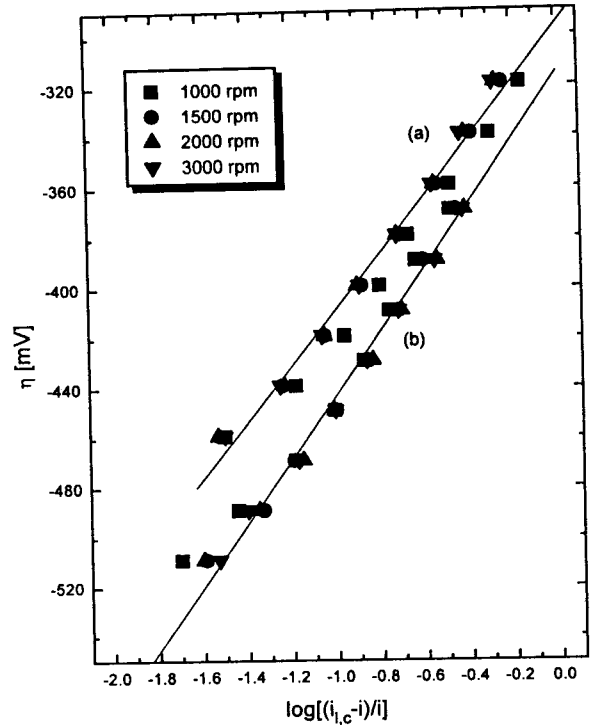


Fig. 6. Relationship between  $\eta$  and  $\log[(i_{l,c}-i)/i]$  on the Pt RDE. (a)  $Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$ , (b)  $Cu^{2+} + e^- \rightarrow Cu^+$ .

과량의  $Cl^-$  존재시에는  $CuCl_3^-$ ,  $CuCl_4^{2-}$ 와 같은 형태를 가진 후 수화되며,  $Cu(I)$ 보다는 음이온의 결합수가 더 크기 때문으로 생각된다. 그러나  $SO_4^{2-}$  존재시는 구리이온이 단순히 수화된 형태로만 확산하기 때문에 이온반지름이 가장 작음을 알 수 있다.

그리고 음이온하에서 구리이온 확산에 대한 온도의 영향은 Arrhenius형태

$$D = D_0(-E_a/RT) \quad (4)$$

로 표현되며,  $D_0$ 는 상수,  $E_a$ 는 확산에 대한 활성화에너지( $kJ/mol$ )이다.  $\ln D$ 와  $1/T$ 의 관계의 기울기로부터 구한 활성화

Table 2. Diffusion Coefficients of Copper Ions as a Function of Temperature and Concentration

		Temperature (°C)						
		15	25	35	45	55		
Diffusion coefficient	0.01M $CuCl_2/1M HCl$	0.43	0.65	0.77	1.12	1.32		
	0.01M $CuCl/1M HCl$	0.88	1.02	1.28	1.47	1.95		
	0.01M $CuBr/1M HBr$	0.84	0.96	1.22	1.45	1.74		
	0.01M $CuI/2M KI$	0.68	1.06	1.12	1.41	1.59		
	0.01M $CuSO_4/1M H_2SO_4$	0.99	1.18	1.33	1.47	1.67		
$D \times 10^5$ ( $cm^2/s$ )		Concentration (M) 25°C						
		0.01	0.02	0.035	0.05	0.07	0.1	0.2
	$CuCl/1M HCl$	1.02	0.98	1.01	0.95	0.88		
	$CuBr/1M HBr$	0.96	0.92	0.89	0.85	0.82		
	$CuI/2M KI$	1.06	1.02	0.98	0.91	0.88		
	$CuSO_4/1M H_2SO_4$	1.18	0.71		0.49		0.43	0.27

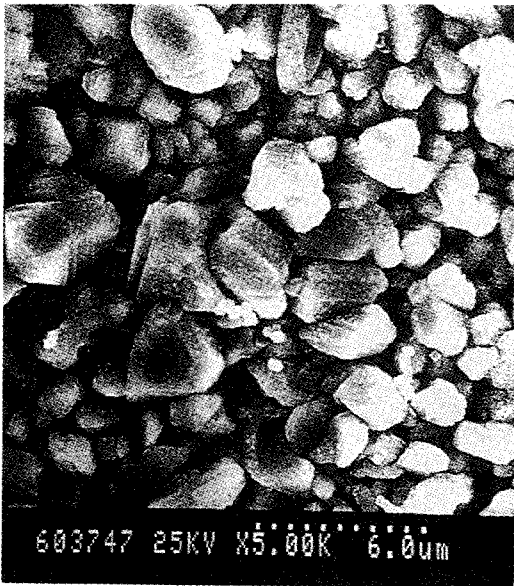
에너지는 위의 이온반지름의 변화와 동일한 순서로 증가함을 확인할 수 있었으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다.

3.4. 회전 구리전극상의 구리이온의 전착형태

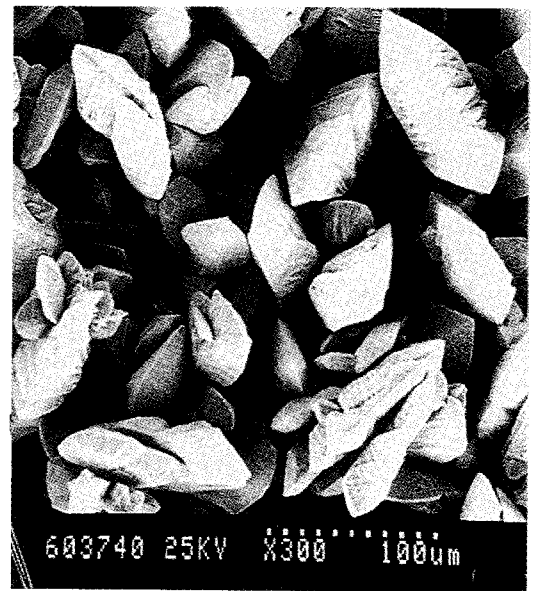
용액중에 존재하는 구리이온을 음극에서 석출시키는 전착공정은 핵 생성 및 특정격자를 지닌 결정으로의 성장의 두단계로 나누어진다. 결정의 성장은 원자의 흡착과 확산, 전위를 비롯한 전해조건에 의해 결정된다. Fig. 7은 CuCl 용액내에서 구리의 전착시 전위가 cathodic 방향으로 증가함에 따라 전극표면의 결정 크기가 증가하며, 이에 따라 표면은 불균일 해짐을 알 수 있다. 특히 Fig. 8의 LSV의 결과로부터 낮은 전류밀도를 나타내는 -0.22V의 일정 전위에서 전착은 전자기동속도에 의

Table 3. Ionic Radii and Activation Energy for Diffusion of Copper Ions in Different Solutions

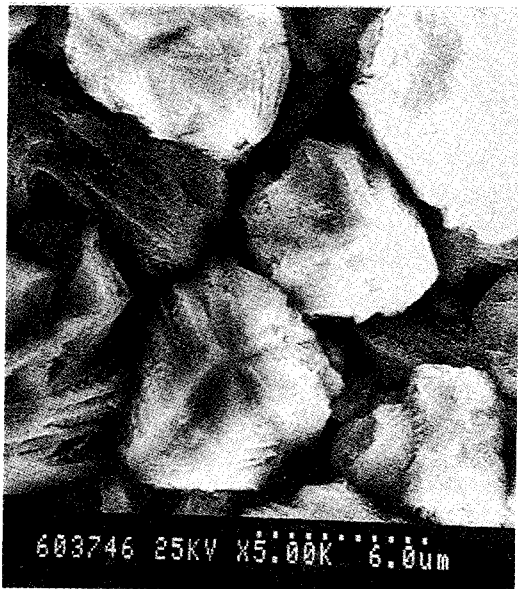
Species	Ionic radii [r × 10 <sup>8</sup> cm]	Activation energy for diffusion, E <sub>a</sub> [kJ/mol]
0.01M CuCl <sub>2</sub> /1M HCl	3.97	21.95
0.01M CuCl/1M HCl	2.42	15.33
0.01M CuBr/1M HBr	2.53	14.67
0.01M CuI/2M KI	2.71	15.70
0.01M CuSO <sub>4</sub> /1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.26	9.97



(a)



(c)



(b)

Fig. 7. Morphological change of electrodeposited copper with the variation of potential[0.05 M CuCl/1 M HCl, 25°C, 2000 rpm]. (a) -0.16V vs. SCE, (b) -0.22V vs. SCE, and (c) -0.30V vs. SCE.

하여 지배되고 있으며, 따라서 흡착된 원자의 표면에서의 확산이 전자기동보다 빠르게 일어나게 되어 전착표면층은 상대적으로 균일한 표면을 가지고 있으므로 전착전류는 Fig. 9(a)와 같이 일정한 값을 나타내는 것으로 생각된다. 그러나 이보다 cathodic 전위인 확산지배영역, -0.3V에서의 전착표면 Fig. 7(c)는 (a) 및 (b)에 비하여 300배의 낮은 배율임에도 매우 거친 표면을 지니며, 이는 구리이온의 확산이 지배적으로 작용하여 양극과의 ohmic 손실을 최소화하는 tip을 형성하여 전착이 집중적으로 일어나는 dendrite 또는 whisker모양의 형태를 갖기 때문으로 추측된다. 그리고 Fig. 9(b)는 이러한 전착형태의 결과로 시간의 경과에 따라 전극면적의 확대에 의하여 전류의 증가를 나타내는 것임을 알 수 있다. 위의 전위의 변화에 따른 전착형태의 변화는 Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup> 함유용액내에서도 같은 결과를 보이고 있다.

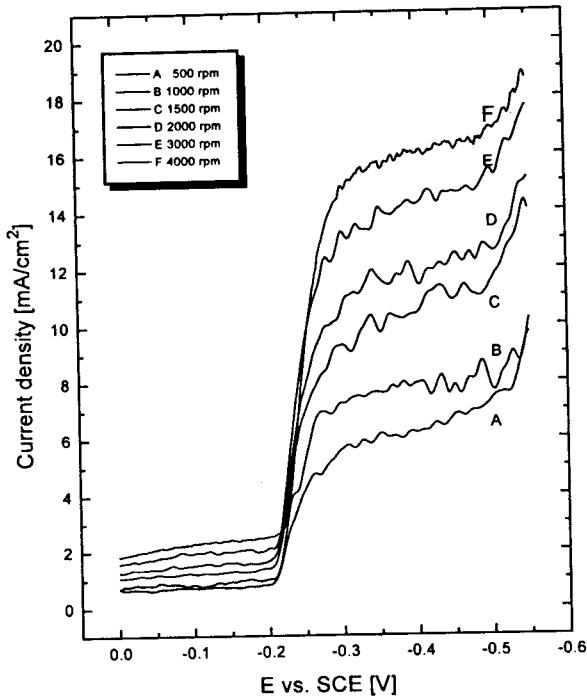


Fig. 8. Linear sweep voltammograms recorded with a Pt RDE in 0.01 M CuCl/1 M HCl solution at 25°C[scan rate : 20 mV/sec].

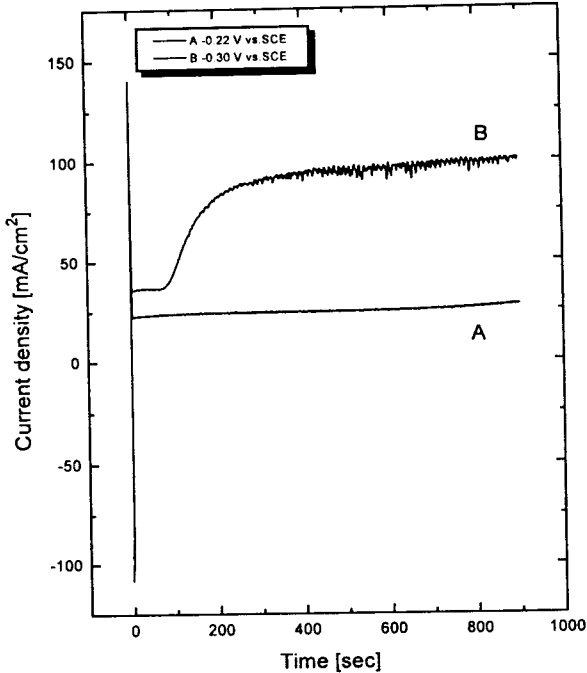


Fig. 9. Chronoamperometry recorded with a Pt RDE in 0.05 M CuCl/1 M HCl at 25°C. Rotating speed was 2000 rpm.

또한 구리이온의 농도가 증가함에 따라서 결정크기는 Fig. 10에 나타난 바와 같이 증가하였으며, 이는 구리이온의 전착에

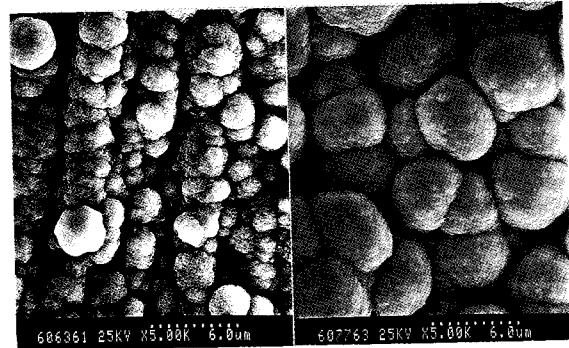


Fig. 10. Morphological change of electrodeposited copper with concentrations[CuSO<sub>4</sub>/1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, -0.54V vs. SCE, 1000 rpm, 25°C]. (a) 0.05 M, (b) 0.20 M.

있어서 전자이동이 지배하는 영역이 농도가 증가함에 따라서 anodic 방향으로 이동하면서, 일정전위에서 전착반응이 진행될 때 상대적으로 높은 전류밀도에서 전착이 되기 때문으로 생각 된다.

### 3.5. 분광광도법에 의한 전착구리의 표면 분석

전착된 구리는 전착전위에 따라 Fig. 7과 같이 다른 형태의 표면구조를 지니게 된다. 빛이 전착 표면위에 조사될때, 전착 형태에 따라 흡수도에 차이가 생기는 현상을 이용하여 표면의 거칠기를 조사하였다. 고체 UV/VIS cell에 전착전 구리막막 시료를 reference로 놓고 각 전위에서 전착한 시료와의 흡수도를 비교할 때 300~800 nm범위의 가시광선 영역에서 비교적 평탄한 곡선을 얻었으며, 전착 과전압에 비례하여 흡수도의 상승을 가져왔다. 그 중에서도 가장 큰 피크를 보인 500nm에서의 흡수도를 Fig. 11에 도시하였다. 금속구리와와 과전압이 증가할수록 시료의 표면 거칠기는 점차증가하였으며, 이에 따라 시료의 흡수도가 증가하는 것을 알 수 있었으며, 이로부터 UV/VIS 분광광도기를 이용하여 표면의 거칠기를 측정할 수 있음을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

회전원판전극(RDE)를 이용하여 구리이온의 환원반응에 대한 연구로부터 다음의 결과를 얻었다.

- 1) 황산염 용액내에서의 Cu(II)의 환원은 2전자, 1단계 반응임에 반해, 염화물 용액내의 Cu(II) 환원은 1전자, 2단계 반응임을 알 수 있었다.
- 2) 구리이온의 환원에 대한 전달계수는 황산염 용액내에서 가장 작았고, 염화물 용액중에서는 Cu(II)의 환원에 대한 첫 번째 단계, 두 번째 단계의 순으로 증가하였으며, 할로젠염 중에서의 Cu(I)의 환원은 할로젠음이온의 종류에 관계없이 1에 가까운 값을 나타내었다.
- 3) Cl<sup>-</sup> 존재시 구리환원에 대한 표준속도상수, k<sup>0</sup>는 Cu(II)의 경우가 Cu(I)을 출발 물질로 할 경우보다 100배 정도 빠른 값을 가지고 있다.

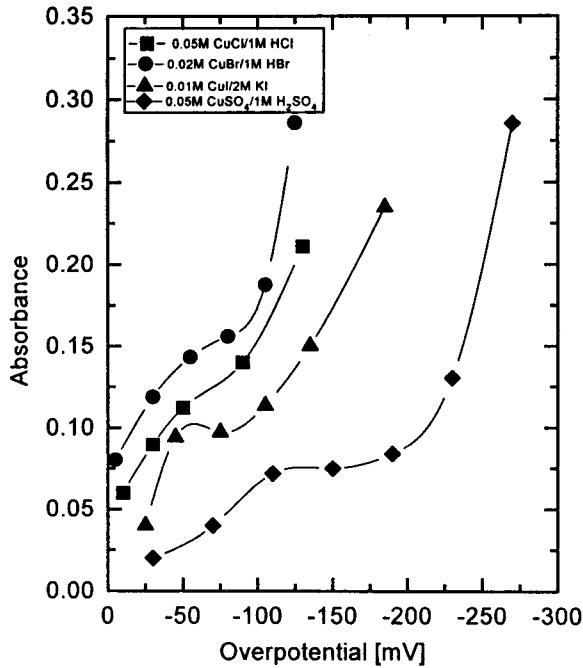


Fig. 11. Variation of absorbance at 500 nm with overpotential for copper electrodeposition[1000 rpm, 25°C].

4) 구리이온의 확산계수는  $SO_4^{2-}$  존재시의 Cu(II),  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  존재시의 Cu(I),  $Cl^-$  존재시의 Cu(II)의 순으로 감소하였으며, 이는 이론적으로 계산한 구리이온 반지름크기 및 확산에 대한 활성화에너지의 순서와 동일하였다.

5) 회전전극상의 구리전착의 경우 전위와 농도에 따라 전착 표면의 거칠기가 변화하였으며, 이러한 전착표면의 거칠기를 UV/VIS를 이용하여 측정할 수 있었다.

### 참고 문헌

- O. A. Ashiru and J. P. G. Farr, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 2806(1992).
- L. Karasyk and B. Linford, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 895(1963).
- R. Y. Ying, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2957(1988).
- R. Y. Ying, P. K. Ng, Z. Mao, and R. E. White, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 2964(1988).
- D. P. Gregory and A. C. Riddiford, *J. Electrochem. Soc.*, **101**, 3756(1954).
- K. J. Vetter, "Electrochemical Kinetics", 682, Academic press, New York(1967).
- E. Gieadi, E. Kirowa-Eisner, and J. Penciner, "Interfacial Electrochemistry", **43**, Addison-Wesley, London (1975).
- W. Vielstich and H. Gerischer, *Z. Physik. Chem.*, **4**, 10 (1955).
- H. Y. Cheh and R. Sard, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1737 (1971).
- F. C. Walch and G. W. Reade, "Environmental Oriented Electrochemistry", C. A. C. Sequeira, **5**, Elsevier, Amsterdam(1994).
- D. Uceda and T. O'Keefe, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1397(1990)
- M. G. Pavlović, S. Kindlová, and I. Roušar, *Electrochimica Acta.*, **37**, 23(1992).
- M. C. Sneed, J. L. Maynard, and R. C. Brasted, "Comprehensive Inorganic Chemistry", **2**, 47, D. Van Nostrand Company(1954).
- A. D. John, "Lange's Handbook of Chemistry", 14th ed., McGraw-Hill, New York(1992).
- A. J. Bard and L. R. Faulkner, "Electrochemical method", John Wiley & Sons, New York(1980).
- D. B. Hibbert, "Introduction to Electrochemistry", 90, Macmillan, London(1993).
- G. Prentice, "Electrochemical Engineering Principles", 6, Prentice Hall, New Jersey(1991).
- L. H. Van Vlack, "Elements of Materials Science and Engineering", 6th ed., 555, Addison-Wesley, New York (1989).