

구리전해도금에서 양쪽이온성 계면활성제인 (Dodecyldimethylammonio)propanesulfonate의 영향 연구

신영민^{1,2} · 김인의^{1,2} · 방대석¹ · 조성기^{1,2*}

¹금오공과대학교 화학소재공학부 화학공학전공

²금오공과대학교 에너지공학융합전공

(2021년 4월 2일 접수 : 2021년 6월 4일 수정 : 2021년 7월 7일 채택)

Study on the Effect of (Dodecyldimethylammonio)propanesulfonate Zwitterionic Surfactant on Cu Electrodeposition

Yeong Min Shin^{1,2}, In Ui Kim^{1,2}, Daesuk Bang¹, and Sung Ki Cho^{1,2*}

¹Department of Chemical Engineering, Kumoh National Institute of Technology, 61 Daehak-ro,
Gumi-si, Gyeongsangbuk-do 39177, Republic of Korea

²Department of Energy Engineering Convergence, Kumoh National Institute of Technology, 61 Daehak-ro,
Gumi-si, Gyeongsangbuk-do 39177, Republic of Korea

(Received April 2, 2021 : Revised June 4, 2021 : Accepted July 7, 2021)

초 록

본 연구에서는, 양쪽이온성 계면활성제가 구리전해도금에 미치는 영향을 cyclic voltammetry를 이용해 분석해보았다. 대표적인 양쪽이온성 계면활성제인(dodecyldimethylammonio)propanesulfonate (DDAPS)를 전해도금액에 첨가할 경우, Cu^{2+} 의 환원반응이 억제되는 것을 확인할 수 있었으며, 이러한 억제 효과는 음이온성 계면활성제가 아닌 양이온성 계면활성제와 유사한 특성에 해당한다. 뿐만 아니라, DDAPS는 염소이온과 상호작용을 나타내었고, 억제효과가 물질전달 조건에 따라 변화하는 특성을 가지고 있었으며, 구리도금막의 거칠기 또한 미약하게 감소시켰다. 이러한 특성은, 양이온성 계면활성제의 특성과 유사하나 다소 약화된 모습이었으며, 이를 통해 DDAPS의 작용은 양전하의 친수성 머리에 의해 주도되며, 이 양전하는 음전하 친수성 머리에 의해 shielding 되어 있음을 확인할 수 있었다.

Abstract : In this study, the effect of zwitterionic surfactant on Cu electrodeposition was investigated through cyclic voltammetry. With the addition of (dodecyldimethylammonio)propanesulfonate (DDAPS) as a representative zwitterionic surfactant in the electrolyte for Cu electrodeposition, the electrochemical Cu^{2+} reduction was inhibited on Cu and glassy carbon electrodes. Its inhibition effect was similar to that of cationic surfactant rather than anionic surfactant. Moreover, DDAPS interacted with chloride ion and exhibited the mass transfer-dependent inhibition behavior, which indicates that its inhibition function is associated with the formation of its surface aggregates on anion-covered Cu surface. In addition, adsorbed DDAPS slightly reduced the surface roughness of Cu electrodeposits. These characteristics were similar to those of cationic surfactant, but less obvious. It means the effect of DDAPS on Cu electrodeposition originates from the cationic head group which is shielded by anionic head group.

Keywords : Cu electrodeposition, Additive, Zwitterionic surfactant, Cationic surfactant

*E-mail: chosk@kumoh.ac.kr

1. 서 론

구리전해도금(Cu electrodeposition)은 동박 제조, 반도체 소자 및 인쇄회로기판에서의 구리 미세 배선 형성 등 구리 박막 성장에 범용적으로 사용되는 기술이다.¹⁾ 구리전해도금을 통해 형성된 구리 박막은 비저항, 거칠기, 평탄도, 강도, 순도 등 다양한 측면에서 평가되며, 개선을 위한 연구가 이루어진다. 이러한 개선 연구에서 일반적으로 많이 이용되는 방법은 유기 첨가제를 이용하는 것이다. 도금액에 포함된 수 ppm의 유기 첨가제는 구리 표면상 흡착을 통해 Cu^{2+} 의 전기화학적 환원 반응과 환원된 Cu^0 원자의 표면 결정화에 영향을 미쳐 도금 박막 특성에 큰 변화를 일으킨다. 구리전해도금에서는 그 목적에 따라 다양한 유기 첨가제가 사용되고 있으며, 계면 활성제는 유기 첨가제 중 중요한 부분을 차지한다. 계면활성제(surfactant)는 분자구조 내에 친수성 머리(hydrophilic head)와 소수성 꼬리(hydrophobic tail) 부분을 함께 가지는 양친매성(amphiphilic) 분자로, 계면활성제 또한 타 유기 첨가제처럼 표면상 흡착하고, 농도가 높은 경우 micelle과 구조적으로 유사한 surface aggregate를 형성한다.²⁾ 일반적으로 전하를 띄는 친수성 머리는, 기판 표면의 전하와의 정전기적 상호작용에 의해 흡착 및 탈착에 관여하는 반면, 소수성 꼬리는 그 크기가 클수록 도금 반응 속도를 감소시키는 것으로 알려져 있다.^{3,4)} 뿐만 아니라, 계면 활성제는 도금 기판과 생성된 구리의 표면 에너지에 변화시켜, 구리 핵(nucleus)의 생성 속도 및 밀도에 변화를 줄 수 있다.⁵⁾

계면활성제는 친수성 머리의 종류에 따라, 양이온성, 음이온성, 양쪽이온성(zwitterionic), 비이온성 계면활성제로 나뉜다. 양이온성 계면활성제는 quaternary ammonium을 포함하는 것이 대표적이며, 평탄제(leveler)의 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 양이온성 계면활성제인 dodecyltrimethylammonium bisulfate (DTABS, 또는 dodecyltrimethylammonium hydrogen sulfate, DTAHS)는 황산 기반 도금액내에서 구리 표면에 흡착해있는 황산음이온(SO_4^{2-})과의 이온 페어링(ion pairing)을 통해 흡착하며, 도금 속도를 떨어뜨린다.^{4,6)} 반면, sodium dodecyl sulfate (SDS)로 대표되는 음이온성 계면활성제는 구리 도금 반응에 거의 영향을 미치지 않는 것으로 알려져 있다.⁶⁾ 본 연구는, 첨가된 계면활성제의 친수성 머리에 상반된 두 전하가 동시에 존재하는 경우에 대한 전기화학적 고찰을 위해 진행되었으며, 이는 금속 도금에서 연구된 바가 없다. 본 연구에서 사용한 양쪽이온성 계면활성제는(dodecyltrimethylammonio)propanesulfonate (DDAPS)로, 소수성 꼬리는 DTABS, SDS와 동일한 반면, 두 계면활성제

의 친수성 머리를 모두 가지고 있다. DDAPS의 critical micelle concentration (CMC)은 25°C 수용액에서 3.6 mM이며,⁷⁾ aggregation number는 약 65이다.⁸⁾ 일반적으로 0.1 M 이상의 염이 포함된 수용액상에서의 CMC는, 순수한 물에서의 CMC 값의 1/10 이하이며,⁴⁾ 도금액상에서는 많은 이온의 존재하므로 DDAPS의 CMC는 1 mM 이하일 것으로 기대된다. CMC 이상의 농도에서 DDAPS는 다른 surfactant와 마찬가지로 표면에 흡착하여 surface aggregate를 형성하는 것이 알려져 있다.⁹⁾ 본 연구에서는, 다양한 구리전해도금 조건에서의 DDAPS의 영향을 cyclic voltammetry로 분석하고, 이를 음이온 및 양이온 계면활성제와 비교하여 본다. 이를 통해, 양쪽이온성 계면활성제의 영향을 분자 구조적 특성과 연관지어 본다.

2. 실험

본 연구에서는 도금액 제조를 위해, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (>98.0%, ACS reagent, Sigma-Aldrich), H_2SO_4 (>95%, ACS reagent, Acros), NaCl (>99%, ACS reagent, Acros), DDAPS (>99%, Sigma-Aldrich), (dimethylpalmitylammonio)propanesulfonate (DPAPS, ≥98%, Sigma-Aldrich), DTABS (≥99.0%, Sigma-Aldrich), SDS (Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 도금액은 초순수(Mili-Q)를 이용하여 제조하였다. 본 연구에서 사용한 다양한 이온성 계면활성제의 구조를 Fig. 1에 나타내었다. 전기화학분석은, Cu 또는 glassy carbon (GC) disks (지름 3 mm)의 작동전극 상에서, Pt 선(지름 1 mm) 상대전극과, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ (K_2SO_4 포화수용액)

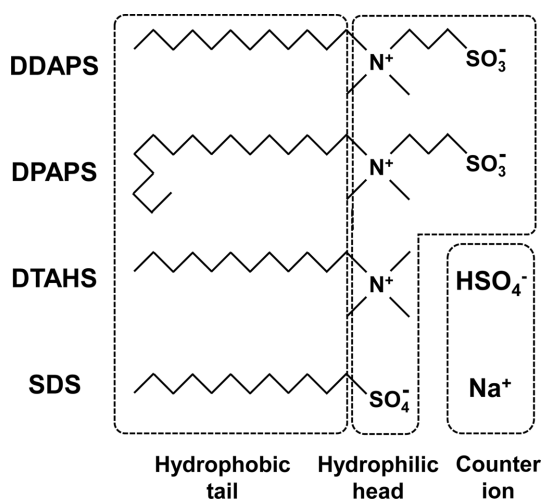


Fig. 1. The molecular structures of various ionic surfactants used in this study

기준전극을 이용한 3전극 전기화학셀 상에서 수행하였다. 전기화학분석시 multichannel PARSTAT MC electrochemical analyzer (AMETEK)를 이용하였으며, RDE 분석을 위해 Research Grade Rotator (PINE)을 사용하였다. 구리도금액의 기본조성은 1.0 M H_2SO_4 와 0.25 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 이었으며, 다양한 양의 DDAPS를 첨가하였다. 전기화학분석 전, 도금액상에 30 분 이상 질소를 살포하여 용존산소를 제거하였다. 작동전극은 다음의 과정으로 준비하였다. 모든 전극은 Al_2O_3 연마제(입자크기 0.3, 0.05 μm)를 이용해 연마하였으며, 연마 후에는 충분한 물 세척을 통해 전극상 남아있는 연마제를 제거하였다. 연마된 표면은, 1.0 M H_2SO_4 용액상 전압 cycling (-0.3 V ~ -1.0 V vs Hg/Hg₂SO₄, 3회)을 통해 전기화학적으로 세척하였다. 구리 도금 박막 형성을 위해, 구리 시드층이 형성되어 있는 실리콘 웨이퍼(100 nm PVD Cu/6 nm PVD Ta/1.5 nm PVD TaN/p-Si (100))를 도금액상 노출(면적 0.26 cm²) 시키고, -0.55 V vs Hg/Hg₂SO₄ 전압을 300초간 인가하였다. 구리 시드층상 존재할 수 있는 산화막은 산성의 도금액에 노출시킴으로써 제거하였다. 형성된 도금 박막은, field emission scanning electron microscopy (FESEM, JSM-6500F, JEOL), atomic force microscopy (AFM, XE-100, Park Systems)을 이용해 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2은 Cu 전극상 구리전해도금액의 cyclic voltammogram (CV)을 나타낸다. 음전위 방향으로의 전압 cycling 동안 하나의 환원 peak이 관찰되었으며 이는 Cu^{2+} 의 Cu^0 로의 2전자 환원반응에 해당한다. Cu^{2+} 의 열역학적 불안정성으로 인해 두개의 전자전달이 순차적이 아닌 연속적으로 일어나 하나의 환원 peak만을 나타내게 된다. DDAPS 추가에 따라 환원 peak의 위치가 점차 음전위 방향으로 이동하였으며, 이는 DDAPS가 환원반응을 억제함을 나타낸다. 본 연구에서는 DDAPS의 CMC 이상의 농도가 사용됨에 따라, Cu 표면에 surface aggregate를 형성하고, 이로 인해 환원반응이 억제되는 것으로 판단된다. Cu^{2+} 의 농도를 낮춰 CV상 용액저항의 영향을 줄였을 경우, DDAPS의 억제 효과가 농도에 따라 더욱 명확하게 관찰되었다. 음전위 방향으로의 peak 위치 이동과 함께 peak의 크기 또한 감소하였으며, 이는 도금반응의 반응속도상수가 줄어들었음을 의미한다. Surfactant의 경우, 소수성 표면에서 소수성 꼬리와 상호작용으로 반원통형(hemicylindrical) aggregate를 형성하며 DDAPS 또한 마찬가지이다.⁹⁾ 이렇게 소수성 표면에

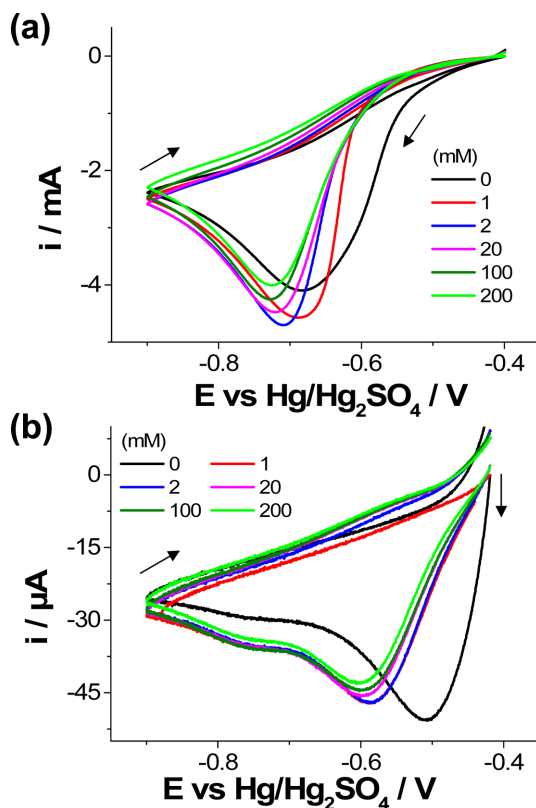


Fig. 2. CVs (scan rate: 50 mV/s) for the electrochemical reduction of Cu^{2+} on a Cu disk electrode in an electrolyte containing various amounts of DDAPS and (a) 0.25 M Cu^{2+} and 1.0 M H_2SO_4 , and (b) 2.0 mM Cu^{2+} and 0.1 M H_2SO_4 .

흡착한 surfactant는 전기화학적 특성에 많은 영향을 미치게 되며, DDAPS의 효과 역시 상대적으로 소수성인 GC 전극에서도 잘 관찰되었다(Fig. 3). GC상 open circuit potential을 시작으로 한 음전위 방향의 CV는 Cu^{2+} 의 환원과 전착된 구리의 stripping 두가지 peak를 나타낸다. GC 전극상에서도 Cu 전극에서와 마찬가지로 DDAPS 추가에 의한 도금반응의 억제가 관찰되었다. 뿐만 아니라, DDAPS는 구리의 stripping peak의 크기를 줄이고 모양을 변형시켰다. 이는 구리의 stripping 반응 또한 크게 억제됨을 의미하며, 표면에 흡착한 DDAPS에 의한 현상으로 이해할 수 있다.

앞서 언급하였듯이, 금속 도금반응상 계면활성제의 전기화학적 영향은 소수성 꼬리 형태 뿐만 아니라 친수성 머리의 전하 종류에 따라 달라진다. Fig. 4은 동일한 크기의 소수성 꼬리와 서로 다른 전하의 친수성 머리를 갖는 계면활성제의 영향을 나타내는 Cu 및

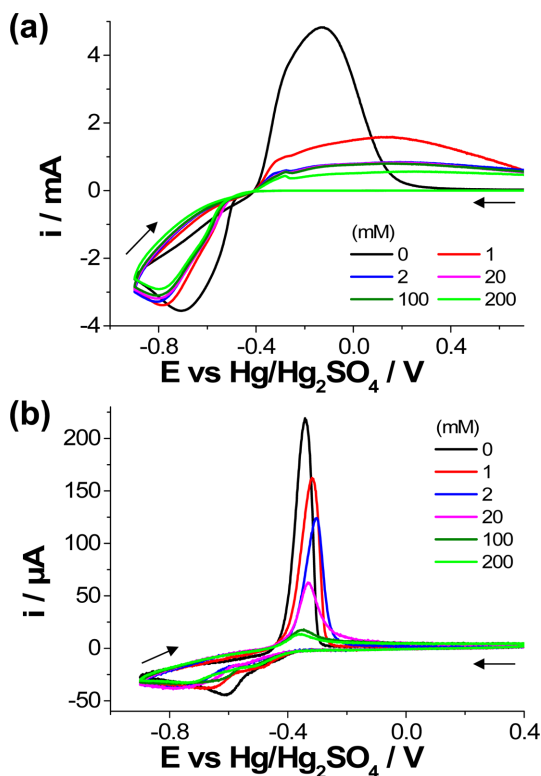


Fig. 3. CVs (scan rate: 50 mV/s) for the electrochemical reduction of Cu^{2+} on a GC disk electrode in an electrolyte containing various amounts of DDAPS and (a) 0.25 M Cu^{2+} and 1.0 M H_2SO_4 , and (b) 2.0 mM Cu^{2+} and 0.1 M H_2SO_4 .

GC 상에서의 CV이다. 앞선 연구들에서 보고된 것처럼, 본 연구에서도 DTABS의 억제 효과와 SDS의 미미한 효과를 확인할 수 있었다(Fig. 4a). 앞서 확인한 DDAPS의 억제 효과는, 동일 농도에서 DTABS의 그것과 유사하나, 그 정도는 다소 약한 것으로 나타났다. Cu 전극상에서는 SDS의 미미한 효과로 인해 DDAPS가 친수성 머리에 가지고 음이온의 영향을 파악하기 어렵다. 그러나, GC 전극상에서는 SDS의 강한 가속 효과가 관찰되었으며(Fig. 4b), 이는, SDS에 의한 GC 상 methyl viologen dication의 환원 반응 가속화와 유사 현상으로 이해될 수 있다.¹⁰⁾ DDAPS는 SDS처럼 음전하를 가지고 있으나, GC 상에서도 DTABS와 유사한 억제 효과만을 나타내었으며, 이를 통해, 구리전해도금에서 양쪽이온성 계면활성제의 영향은 양이온성 계면활성제와 유사한 것으로 판단할 수 있었다.

Cu 표면에서의 양이온성 계면활성제의 흡착은 앞서 언급한 대로 이온 페어링에 기반을 두고 있으며, 해당

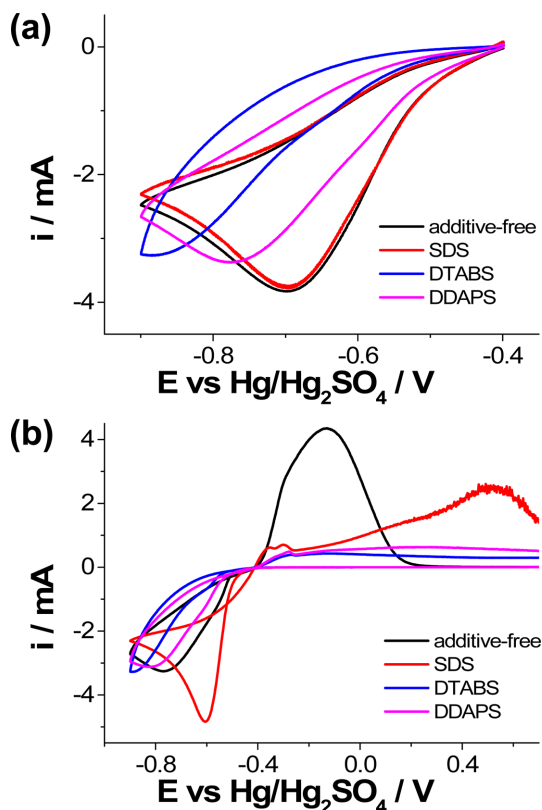


Fig. 4. CVs (scan rate: 50 mV/s) on (a) Cu and (b) GC disk electrodes in an electrolyte containing 20 mM of SDS, or DTABS, or DDAPS.

흡착은 기흡착한 이온의 종류와 전해액의 물질전달 조건에 의해 영향 받을 수 있다. 예를 들어, 기흡착한 음이온이 특이흡착을 할 경우(예. Cl^-), 양이온성 계면활성제의 억제 효과는 더욱 강해진다.^{4,6)} 또한 전해액 내 물질전달이 강화되는 경우(예. RDE 이용), 흡착구조형성 및 억제 효과가 더욱 강화된다.⁴⁾ 앞선 CV에서 관찰된 양이온성 계면활성제의 유사성을 바탕으로 하여, DDAPS에서도 이러한 특성이 관찰되는지 확인해보았다. Fig. 5은 2 mM DDAPS가 포함된 전해액에서 NaCl 농도에 따른 CV 변화를 나타낸다. Cl^- 만이 전해액에 독립적으로 존재할 경우, 구리 이온의 환원 반응의 교환전류를 증가시키는 것으로 알려져 있고,¹¹⁾ 그에 따라 CV는 양전위 방향으로 이동할 것이다. DDAPS가 Cl^- 와 함께 존재하는 경우, 사용된 모든 Cl^- 농도에서 첨가물이 없는 경우 대비 음전위 방향으로 이동된 CV가 나타나며, 이는 Cl^- 과 DDAPS간의 상호작용을 의미한다. 그러나, DTABS가 Cl^- 의 농도 증가에 따라 억제 효과가 더욱 증가하였던 것과 달리,⁴⁾ DDAPS와

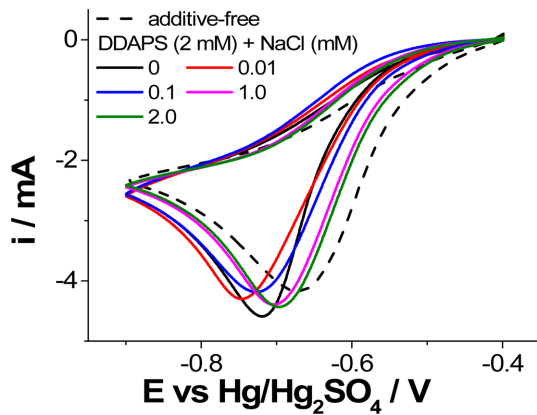


Fig. 5. CVs (scan rate: 50 mV/s) for the electrochemical reduction of Cu^{2+} on a Cu disk electrode in electrolytes containing 2 mM of DDAPS with various amounts of NaCl (0 ~ 2 mM).

Cl⁻간의 억제 작용의 시너지 효과는 관찰되지 않았으며, Cl⁻ 농도가 1 mM 이상인 경우, 오히려 억제 효과가 약화되었다. 이는 DDAPS와 Cl⁻간의 상호작용은 DTABS와 유사하나, 그 정도가 미약함을 의미한다. 상호 작용이 이온 페어링, 즉 정전기적 인력에 기반을 두고 있음을 고려할 때, DDAPS의 친수성 머리에 존재하는 음전하는, 상호 작용을 약화시킬 수 있을 것이다.

DTABS의 이온 페어링에 의한 흡착은 전해액상 물질전달이 증가함에 따라 강화되며, 이는 RDE 전극을 이용한 분석을 통해 확인된 바 있다.⁴⁾ 본 연구에서도, DTABS의 효과가 물질 전달에 영향 받는 RDE 전극상 CV 분석을 통해 확인해보았다(Fig. 6). RDE 상 물질전달의 steady-state 특성에 의해 구리전해도금 반응의 CV는 S형 곡선 형태를 나타낸다. DDAPS 첨가로 인해 한계 전류는 변화가 없으나, 낮은 과전압 범위(<-0.7 V vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$)에서는 전류가 줄어드는 억제 효과가 관찰되었다(Fig. 6a, 500 rpm 경우). DDAPS에 의한 낮은 과전압 범위에서의 전류는 두가지 특이성을 가지고 있었다. 첫째로, RDE의 회전속도(ω)가 증가함에 따라 전류가 더욱 감소하는 것이다(Fig. 6a inset). 이는 RDE 전류가 $\omega^{1/2}$ 에 비례하는 일반적인 특성과 구분되는 점으로, CV 그래프를 Koutecký-Levich plot상에 나타낼 경우 더욱 분명해진다. 높은 과전압 범위(>-0.9 V vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$)에서는 전류와 $\omega^{1/2}$ 가 양의 선형관계를 나타내나, 낮은 전압 범위(-0.6 또는 -0.5 V vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$)에서는 음의 관계로 변화된다(Fig. 6b). 이는 DDAPS의 억제 효과가 ω 증가와 함께 늘어나는 것을 의미하며, DDAPS의 흡착 및 억제 작용이 물질전달에 의존함을 뜻한다. 두번째로, RDE

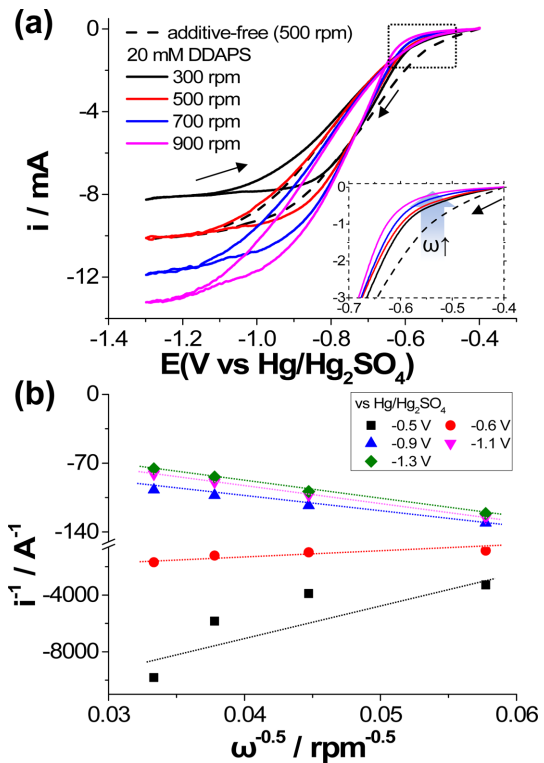


Fig. 6. (a) CVs (scan rate: 50 mV/s) for the electrochemical reduction of Cu^{2+} on a Cu rotating disk electrode in electrolytes containing 20 mM of DDAPS at the various rotation rates, and (b) the corresponding Koutecký-Levich plots

전극상 CV는 일반적으로 steady-state 조건에 의해 forward sweep과 backward sweep간에 전류 차이가 없으나, DDAPS가 존재하는 경우, -0.65 V (vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$)에서 CV의 꼬임 특성이 나타났다. 이는, 전압 cycling 동안 흡착구조에 변화가 있음을 뜻한다. 음전위 방향의 forward sweep에서 흡착구조가 깨지고, 양전압 방향의 backward sweep에서 다시 형성되면서, 두 sweep 간에 전류 차이가 발생한 것이다. 이러한 두 특이성은 DTABS에서도 동일하게 관찰된 것으로,⁴⁾ RDE 분석을 통해 DDAPS의 작용이 양이온성 계면활성제와 유사함을 다시 한번 확인할 수 있었다.

양이온성 계면활성제에서 소수성 꼬리의 길이는 구리 도금 반응의 억제효과에 영향을 주는 또다른 요인이다. 소수성 꼬리의 존재로 인해 양이온성 계면활성제의 억제효과가 나타나며, 꼬리의 길이가 늘어날수록 주변 소수성 꼬리들간의 상호 작용 강화로 상대적으로 낮은 농도에서 micelle과 surface aggregate를 형성하고, 억제효과가 포화된다.⁴⁾ 양쪽이온성 계면활성

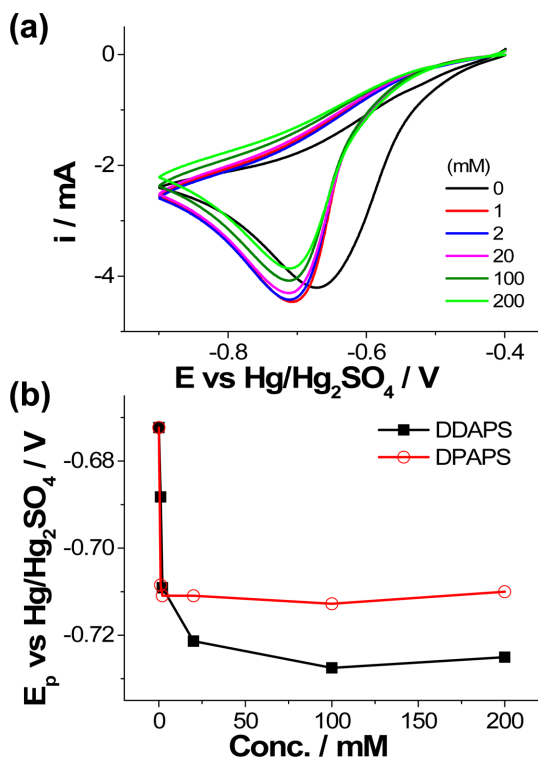
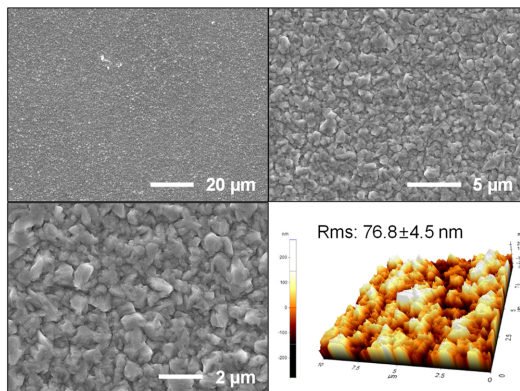


Fig. 7. (a) CVs (scan rate: 50 mV/s) for the electrochemical reduction of Cu^{2+} on a Cu disk electrode in an electrolyte containing 0.25 M Cu^{2+} , 1.0 M H_2SO_4 , and various amounts of DPAPS, and (b) plots of the peak potential of CVs against the concentration of DDAPS and DPAPS, respectively.

제에서도 비슷한 특성을 관찰할 수 있었다. DDAPS에 비해 더 긴 소수성 꼬리를 갖는 DPAPS (CMC: 0.036 mM, 25°C 수용액)(12)가 구리 도금 반응에 미치는 영향을 확인해 보았다(Fig. 7). DPAPS 역시 DDAPS와 마찬가지로 전체 CV를 음전압 방향으로 이동시키는 억제 효과를 나타내었다(Fig. 7a). 억제 효과를 환원 peak의 전압값(E_p)으로 정량화 할 경우, 1 mM의 농도에서는 DDAPS에 비해 더 큰 억제효과가 관찰되었다. 그러나, DPAPS의 억제 효과는 DDAPS에 비해 낮은 농도에서 포화되어, 추가적인 농도 증가에 따른 CV상 큰 변화가 관찰되지 않았다(Fig. 7b). 이는 DDAPS에 비해 낮은 CMC로 인해 더 낮은 농도에서 surface aggregate가 형성되기 때문으로 판단되며, 양이온성 계면활성제와 동일한 특성이다.

DDAPS가 포함된 전해액에서 구리전해도금을 수행하고, 도금막 표면을 FESEM 및 AFM을 통해 관찰하였다(Fig. 8). 일반적으로 표면에 흡착한 첨가제는 환원된 구리 adatom의 표면 확산을 방해하여 3차원 성

(a) w/o DDAPS



(b) w/ DDAPS

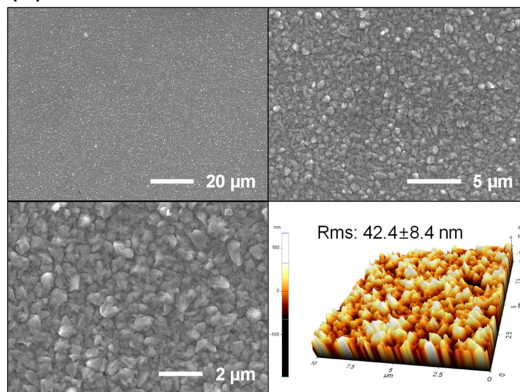


Fig. 8. FESEM and AFM surface images of Cu films electrodeposited (at -0.55 V vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, for 300 s) without and with DDAPS (200 mM), respectively.

장을 막고, 낮은 조도의 구리 도금 표면을 만든다. DDAPS의 첨가로 표면 형상이 다소 변화하였으며, AFM 분석에서도 표면 거칠기가 76.8 (± 4.5) nm에서 42.4 (± 8.4) nm로 감소한 것을 확인할 수 있었다. 이러한 특성 또한 양이온성 계면활성제의 저조도 박막 형성 효과와 유사하다. 구리전해도금에서 DDAPS의 영향은 여러 전기화학적 측면 및 도금 박막 특성면에서 DTABS와 유사하였으며, 이는 DDAPS가 가지고 있는 두 전하 중 양전하의 ammonium이 주된 영향을 미치는 것으로 판단된다. 본 구리전해도금에서의 반응물이 Cu^{2+} 양이온임을 고려할 때, ammonium의 억제 효과는 정전기적 척력과 연관되어 있다고 추정할 수 있고, DTABS에 비해 약한 억제 효과는 DDAPS가 가지는 음전하의 sulfonate에 의한 shielding 효과로 이해할 수 있을 것이다.

4. 결 론

양쪽이온성 계면활성제인 DDAPS는 구리 도금 반응에 미치는 영향과, Cl^- 이온과의 상호 작용, RDE 전극상 특성, 소수성 꼬리의 영향 특성 등, 많은 측면에서 양이온성 계면활성제와 동일한 특성을 나타내었다. DDAPS가 가지고 있는 두가지 친수성 전하 중 양전하의 효과가 두드러지게 관찰되었으며, 이는 DTABS가 갖는 구리전해도금상 억제 효과에 해당하였다. DDAPS의 억제 효과는 소수성 표면이나, Cl^- 이 존재하는 경우, 물질전달이 강화되는 경우에도 관찰되었으며, 이 또한 DTABS의 영향과 동일하다. 여기서, DTABS 대비 DDAPS의 제한적 억제 효과는 DDAPS가 가지고 있는 또다른 친수성 음전하에 의한 shielding 현상으로 추정된다.

Acknowledgments

이 연구는 금오공과대학교 학술연구비로 지원되었음(202001050001).

References

1. S. K. Kim, M.-C. Kang, H.-C. Koo, S. K. Cho, J. J. Kim and J.-K. Yeo, 'Cu Metallization for Giga Level Devices Using Electrodeposition' *J. Korean Electrochem. Soc.*, **10**, 94 (2007).
2. R. Zhang and P. Somasundaran, 'Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces' *Adv. Colloid and Interface Sci.*, **123-126**, 213 (2006).
3. J. Kang, C. M. Kim, D. Y. Yu, Y. S. Ham, S. K. Cho and J. J. Kim, 'Octylphenol ethoxylate surfactant as a suppressor in copper electrodeposition' *Trans. IMF*, **97**, 22 (2019).
4. Y. E. Jo, D. Y. Yu and S. K. Cho, 'Revealing the inhibition effect of quaternary ammonium cations on Cu electrodeposition' *J. Appl. Electrochem.*, **50**, 245 (2020).
5. E. Michailova, M. Peykova, D. Stoychev and A. Milchev, 'On the role of surface active agents in the nucleation step of metal electrodeposition on a foreign substrate' *J. Electroanal. Chem.*, **366**, 195 (1994).
6. S. K. Kim, D. Josell and T. P. Moffat, 'Cationic Surfactants for the Control of Overfill Bumps in Cu Superfilling' *J. Electrochem. Soc.*, **153**, C826 (2006).
7. C. La Mesa, B. Sesta, M. G. Bonicelli and G. F. Ceccaroni, 'Phase Diagram of the Binary System Water-(Dodecyldimethylammonio)propanesulfonate' *Langmuir*, **6**, 728 (1990).
8. P. Lianos and R. Zana, 'Fluorescence Probe Studies of the Effect of Concentration on the State of Aggregation of Surfactants in Aqueous Solution' *J. Colloid Interf. Sci.*, **84**, 100 (1981).
9. L. M. Grant and W. A. Ducker, 'Effect of Substrate Hydrophobicity on Surface-Aggregate Geometry: Zwitterionic and Nonionic Surfactants' *J. Phys. Chem. B*, **101**, 5337 (1997).
10. A. E. Kaifer and A. J. Bard, 'Micellar effects on the reductive electrochemistry of methylviologen' *J. Phys. Chem.*, **89**, 4876 (1985).
11. Z. Nagy, J. P. Blaudeau, N. C. Hung, L. A. Curtiss and D. J. Zurawski, 'Chloride Ion Catalysis of the Copper Deposition Reaction' *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L87 (1995).
12. C.-j. Cheng, G.-m. Qu, J.-j. Wei, T. Yu and W. Ding, 'Thermodynamics of Micellization of Sulfobetaine Surfactants in Aqueous Solution' *J. Surfact. Deterg.*, **15**, 757 (2012).