

## 구리전해도금에서 알킬아민의 영향 연구

이재원<sup>1,2</sup> · 신영민<sup>1,2</sup> · 방대석<sup>1\*</sup> · 조성기<sup>1,2\*</sup>

<sup>1</sup>금오공과대학교 화학소재공학부 화학공학전공

<sup>2</sup>금오공과대학교 에너지공학융합전공

(2022년 3월 6일 접수 : 2022년 3월 24일 수정 : 2022년 3월 28일 채택)

## Study on the Effect of Alkylamines on Cu Electroplating

Jaewon Lee<sup>1,2</sup>, Yeong Min Shin<sup>1,2</sup>, Daesuk Bang<sup>1\*</sup>, and Sung Ki Cho<sup>1,2\*</sup>

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

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

(Received March 6, 2022 : Revised March 24, 2022 : Accepted March 28, 2022)

### 초 록

본 연구에서는, 알킬아민이 구리전해도금에 미치는 영향을 cyclic voltammetry를 이용해 분석해보았다. 수용액상 용해도를 갖는 알킬아민을 도금액에 첨가할 경우,  $\text{Cu}^{2+}$ 의 환원반응이 억제되는 것을 확인할 수 있었다. 다양한 알킬아민 중 1,12-diaminododecane에 대해 다양한 농도 및 도금액 조건에서 억제 효과를 관찰하였다. 1,12-diaminododecane은 산성 도금액상에서 protonation 되어,  $\text{Cu}^{2+}$ 의 착화제로써 작용하지 않았으며, 따라서 1,12-diaminododecane의 억제 효과는 Cu 표면상 흡착에 의한 것임을 확인할 수 있었다. 1,12-diaminododecane은 (i) protonation에 의한 양이온화와 그에 따른 Cu 표면상 기흡착한 음이온과의 정전기적 인력에 의한 흡착과 (ii) amine에 의한 Cu 표면상 직접 흡착의 두가지 특성을 모두 가지고 있었다. 흡착한 1,12-diaminododecane은 도금 반응을 억제할 뿐만 아니라, 구리도금막 형성시 3차원적 성장과 표면 미세화를 야기하였다.

**Abstract :** In this study, the effect of alkylamine on copper electroplating was analyzed using cyclic voltammetry. When water-soluble alkylamines were added to the plating solution, the reduction reaction of  $\text{Cu}^{2+}$  was inhibited. The inhibition effect of 1,12-diaminododecane has been investigated at various concentrations and conditions of the plating solution. 1,12-diaminododecane was protonated in the acidic plating solution, and therefore, it did not act as a complexing agent for  $\text{Cu}^{2+}$ . Accordingly, it was confirmed that the inhibition effect of 1,12-diaminododecane was attributed to adsorption on the Cu surface. The adsorption of 1,12-diaminododecane exhibits two characteristics: (i) protonation and subsequent electrostatic attraction with anions pre-adsorbed on Cu surface, and (ii) direct adsorption on Cu surface via amine functional group. The adsorbed 1,12-diaminododecane caused three-dimensional growth and grain refining, as well as the inhibition effect, during Cu electroplating.

**Keywords :** Cu Electroplating, Additive, Alkylamine, Alkyldiamine, Inhibitor

\*E-mail: dsbang@kumoh.ac.kr (D. Bang),  
chosk@kumoh.ac.kr (S. K. Cho)

## 1. 서 론

구리전해도금(Cu electroplating)을 이용한 구리 박막 성장, 반도체 소자 및 인쇄회로기판상의 구리 미세 배선 형성, 전자부품용 동박 제조 등 여러 분야에서 이용되고 있다.<sup>1)</sup> 이 때, 구리 도금막의 형상 및 물성(비저항, 강도 등)은, 도금전위, 전해액 농도 및 유동, 도금 첨가제(additive) 등의 전해도금 조건에 의해 결정된다. 여러 조건 중 첨가제의 영향이 가장 큰 것으로 알려져 있으며, 원하는 특성을 얻기 위해 다양한 첨가제가 사용된다. 일반적으로 첨가제는 polyether, thiol (또는 disulfide), amine, azole 등의 다양한 작용기를 포함하는 유기물이며, 작용기의 종류에 따라 다양한 특성을 나타낸다.

질소 원자를 포함하는 유기 첨가제의 경우, 흔히 도금 박막을 평탄하게 만드는 레벨러(leveler)로서 작용하며, Janus Green B,<sup>2)</sup> benzotriazole,<sup>3)</sup> polyethylenimine<sup>4)</sup> 등이 효과적인 leveler로서 알려져 있다. 또한 질소 기반 유기물은 구리 나노입자 합성시 capping agent로서 많이 사용되며 polyethylenimine, polyvinylpyrrolidone, oleylamine 등이 있다.<sup>5)</sup> Leveler와 capping agent의 작용 모두 구리 표면상 흡착을 기반으로 하고 있으며, 이러한 흡착은 분자 구조내 포함되어 있는 질소 원자와 관계 깊을 것이다. 질소 원자의 또 다른 작용으로는 금속 이온과의 착화합물 형성이다. 질소 원자상 존재하는 비공유 전자쌍은 구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )을 포함한 다양한 금속 양이온과 안정적으로 결합을 만들어 구리 이온의 환원 속도를 변화시킬 수 있으며, ethylenediamine, ethylenediaminetetraacetic acid 등이 강력한 착화제(complexing agent)로 알려져 있다.

이처럼 분자 내 질소 원자가 갖는 다양한 특성으로 인해 구리전해도금에서 질소 원자 기반 첨가제의 작용은 각기 다른 측면에서 해석되고 있다. 예를 들어, benzotriazole의 경우, benzotriazole-Cu(I) 간 착화합물 형성이 중요한 것으로 알려진 반면,<sup>3)</sup> quaternary ammonium 레벨러의 경우 정전기적 인력에 의한 흡착이 주된 역할을 하는 것으로 이해되고 있다.<sup>6)</sup> 효과적인 레벨러의 사용 및 개발을 위해 전해도금 중 질소 원자의 작용에 대한 체계적 이해가 필요하나 복잡한 레벨러의 분자구조는 이를 어렵게 한다. 본 연구에서는 질소 원자의 영향에 대한 체계적 접근을 위하여 질소 원자를 포함하는 유기물 중 가장 간단한 형태인 primary 알킬아민(alkylamine)을 기본으로 하여 다양한 크기를 갖는 알킬아민이 구리전해도금에 미치는 영향을 cyclic voltammetry (CV)를 이용하여 분석하였다. Alkylamine이 나타내는 구리전해도금 반응에 대한 억제 작용을 다양한 alkylamine과 도금 조건에서 확인해

보고, 억제 작용의 원리에 대해 분석해본다.

## 2. 실험

본 연구에서는 도금액 제조를 위해,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (> 98.0%, ACS reagent, Sigma-Aldrich),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (> 95%, ACS reagent, Acros),  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (98%, Sigma-Aldrich),  $\text{HClO}_4$  (70%, ACS reagent, Sigma-Aldrich),  $\text{NaCl}$  (> 99%, ACS reagent, Acros), ethylamine (C2-amine, 66~72% in  $\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich), hexylamine (C6-amine, 99%, Sigma-Aldrich), ethylenediamine (C2-diamine,  $\geq 99\%$ , ReagentPlus, Sigma-Aldrich), hexamethylenediamine (C6-diamine, 98%, Sigma-Aldrich), 1,10-diaminododecane (C10-diamine, 97%, Sigma-Aldrich), 1,12-diaminododecane (C12-diamine, 98%, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 도금액은 초순수(Milli-Q)를 이용하여 제조하였다. 전기화학분석은 Cu disk (지름 3 mm)의 작동전극, Pt 선 (지름 1 mm) 상대전극과  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  ( $\text{K}_2\text{SO}_4$  포화수용액) 기준전극을 이용한 3전극 전기화학셀에서 수행하였다. 전기화학분석을 위해 multichannel PARSTAT MC electrochemical analyzer (AMETEK)를 이용하였으며, RDE (rotating disk electrode) 분석 시 Research Grade Rotator (PINE)를 사용하였다. 구리도금액은 1.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0.25 M  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 와 다양한 alkylamine으로 이루어졌다. 전기화학분석 전, 도금액상에 30분 이상 질소를 살포하여 용존산소를 제거하였다. 작동전극 표면은 다음의 과정으로 준비하였다. 모든 전극은 microcloth pad와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  연마제(입자크기 0.3  $\mu\text{m}$ )를 이용해 연마하였으며 연마 후에는 충분한 초순수 세척을 통해 전극상 남아있는  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 제거하였다. 연마된 전극 표면은 1.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액상에서 전압 cycling (-0.3 V ~ -1.0 V vs  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , 3회)을 통해 전기화학적 세척 과정을 거쳤다. 구리 도금 박막 형성을 위해 구리 씨드층이 형성되어 실리콘 웨이퍼(100 nm PVD Cu/10 nm PVD Ta/15 nm PVD TaN/p-Si (100))를 도금액상 노출(면적 0.26  $\text{cm}^2$ )시키고, -0.55 V vs  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  전압을 300초간 인가하였다. 형성된 도금 박막은 field emission scanning electron microscopy (FESEM, JSM-6500F, JEOL)을 이용해 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 다양한 alkylamine과 alkyldiamine이 포함되어 있는 구리전해도금액의 Cu 전극상 cyclic voltammogram을 나타낸다. 음전위 방향으로의 전압 cycling 동안,  $\text{Cu}^{2+}$ 의  $\text{Cu}^0$ 로의 2전자 환원반응에 해

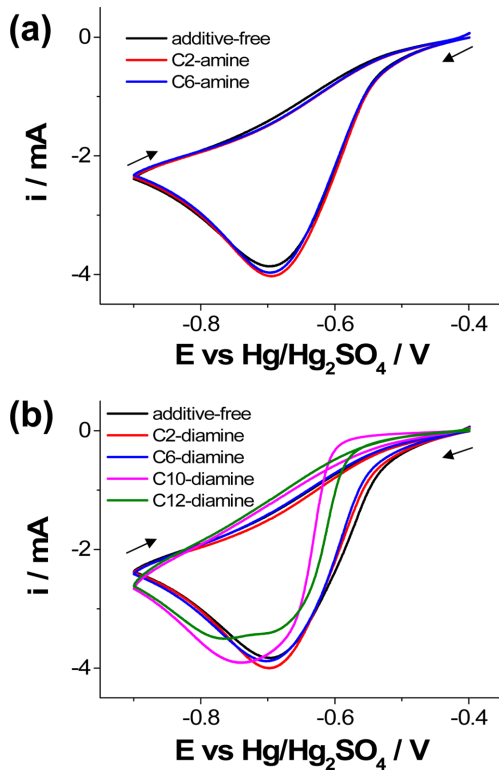


Fig. 1. CVs (scan rate: 50 mV/s) for the electrochemical reduction of  $\text{Cu}^{2+}$  on a Cu disk electrode in an electrolyte containing 0.25 M  $\text{Cu}^{2+}$ , 1.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and various (a) alkylamines and (b) alkyldiamines (5 mM), respectively.

당하는 하나의 환원 peak이 관찰되었다. Alkylamine의 경우, 알킬기의 소수성으로 인해 C6-amine 까지만 수용액 상에서 용해된 반면, alkyldiamine의 경우 두 개의 amine으로 인한 친수성 증가로 C12-diamine 또한 도금액에서 잘 용해되었다. Alkylamine과 alkyldiamine 모두 C6까지는 도금 반응에 큰 영향이 관찰되지 않은 반면, C10-diamine과 C12-diamine가 첨가된 경우, -0.6 V vs  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  부근 전류가 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는, alkyldiamine이 구리전해도금 반응에 대해 억제 효과를 갖는 억제제 (inhibitor)임을 의미하며, 이러한 억제 작용은 알킬기의 길이가 비교적 긴 경우에서만 관찰되었다. 첨가제의 억제 작용 강도와 알킬기 길이 간의 연관성은 양이온성 계면활성제에서도 동일하게 나타난 바 있으며,<sup>7)</sup> alkylamine의 경우에도 알킬기가 억제작용에 중요한 역할을 가지고 있음을 확인할 수 있다. 알킬기의 길이 영향에 대한 정확한 이해를 위해선 다양한 길이의 알킬기를 갖는 alkylamine에 대한 평가가 필요하나 알킬기의 길이에 반비례하는 alkylamine의 용해도로 인해

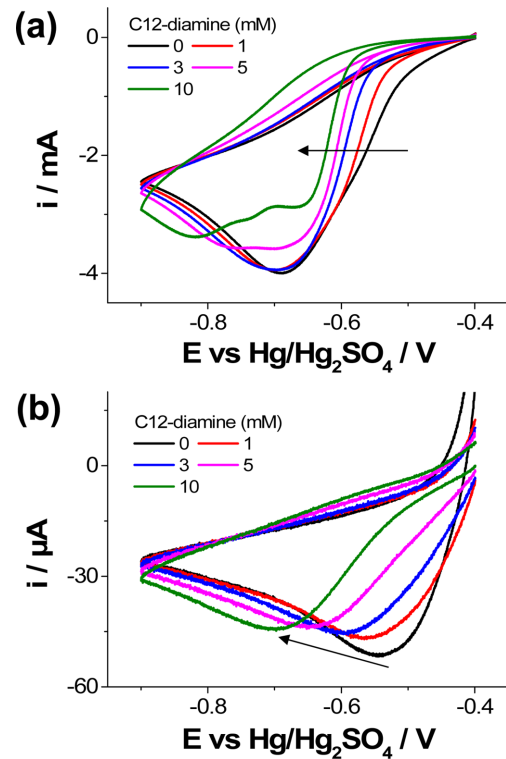


Fig. 2. CVs (scan rate: 50 mV/s) for the electrochemical reduction of  $\text{Cu}^{2+}$  on a Cu disk electrode in an electrolyte containing various amounts of C12-diamine and (a) 0.25 M  $\text{Cu}^{2+}$  and 1.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and (b) 2.0 mM  $\text{Cu}^{2+}$  and 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

더 다양한 alkylamine에 대한 평가는 이루어지지 못하였다.

C12-diamine의 억제 작용을 다양한 조건에서 관찰하였다(Fig. 2). C12-diamine 양이 증가함에 따라 전류 억제 효과가 점차 크게 나타났으며(Fig. 2a), 이는 C12-diamine이 억제제임을 다시 한번 확인할 수 있는 결과이다. 이러한 특성은  $\text{Cu}^{2+}$  농도를 C12-diamine과 유사한 수준에서 CV 분석을 수행할 경우에도 마찬가지로 관찰되었다(Fig. 2b). 높은  $\text{Cu}^{2+}$  농도의 경우와 마찬가지로 스캔 초기 뚜렷한 전류 감소가 관찰되었을 뿐만 아니라 CV의 peak 전위의 음의 방향으로의 이동과 peak 전류의 감소가 나타났으며, 이는 전기화학반응의 반응속도상수(rate constant)감소에 의한 전형적인 특성이다.

낮은  $\text{Cu}^{2+}$  농도에서의 CV 관찰은 C12-amine의 억제작용의 원리에 대한 해석을 가능케 한다. 앞서 언급하였듯이 amine은 금속 표면에 흡착하거나 금속 이온과 착화합물 형성이 가능하며 두가지 특성 모두 억제

효과를 일으킬 수 있다.  $\text{Cu}^{2+}$ 이 착화합물을 형성할 경우, 착화합물을 형성한 금속 이온의 열역학적 안정성 증가로 인해 환원전위가 음으로 이동한다. 따라서, 용액내에 착화제가 증가함에 따라 CV peak의 이동 및 분리가 관찰되며,  $\text{Cl}^-$  또는  $\text{NH}_3$  기반 구리전해도금액에서도 동일한 특징이 관찰된다.<sup>8,9)</sup> 만약 C12-diamine가  $\text{Cu}^{2+}$ 와 착화물을 형성한다면 낮은 C12-diamine 농도에서는 착화합물을 형성하지 않는  $\text{Cu}^{2+}$ 의 환원 peak과 착화합물을 형성한  $\text{Cu}^{2+}$ 의 환원 peak이 개별적으로 관찰되어야 할 것이며, C12-diamine 농도 증가에 따라 모든  $\text{Cu}^{2+}$ 가 착화합물을 형성해 점차 하나의 환원 peak 만이 관찰되어야 할 것이다(물론 이 과정에서  $\text{Cu}^{2+}$ 에서  $\text{Cu}(0)$ 으로의 2전자 환원반응 또한 구분되어 여러 개의 환원 peak이 관찰될 수 있다). 그러나 Fig. 2b 결과에서 확인할 수 있듯이 환원 peak은 C12-diamine 농도에 관계없이 하나의 형태를 유지하고 있으며, 이는 C12-diamine의 억제효과는  $\text{Cu}^{2+}$ 의 착화합물 형성에 의한 것이 아님을 의미할 수 있다. 뿐만 아니라 해당 도금액에 대해 UV-vis 분석을 수행한 경우, C12-diamine 추가에 따른  $\text{Cu}^{2+}$ 에 의한 UV-vis 흡수 파장(600~900 nm) 변화가 관찰되지 않았다.<sup>10)</sup>

일반적으로 amine은 강한 염기성을 띄며, 높은 산성의 황산 기반 도금액에서는 필연적으로 protonation 된다. C2-diamine의 경우, 도금액상에서 potential-pH diagram이 연구된 바 있으며, 해당 연구 결과에 따르면 C2-diamine은 높은 산성의 도금액상에서 완전히 protonation 되고 착화제로 작용하지 못하여, 그 결과로 도금액상에는 착화합물을 형성하지 않는  $\text{Cu}^{2+}$ 가 열역학적 안정상이 된다.<sup>11)</sup> C12-diamine의 protonation constant는 연구된 바 없으나, C2-diamine과 유사할 것으로 추정할 수 있다. 실제로 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액 (pH  $1.12 \pm 0.006$ ,  $[\text{H}^+] = 0.075 \text{ M}$ ) 상에 C12-diamine을 용해시킨 후 pH 변화를 관찰할 경우, C12-diamine의 protonation에 의한 수소 이온 농도의 감소를 확인할 수 있었다(Fig. 3). 이 때, C12-diamine 농도에 따른 소모된 수소 이온 농도와 첨가된 amine의 농도를 비교함으로써 protonation 되지 않은 amine 또한 존재함을 알 수 있다(또는 C12-diamine 상 두 개의 amine 작용기 중 평균적으로 하나만이 protonation 되는 것으로도 생각할 수 있다).

이러한 결과들로 미루어, C12-diamine의 구리전해도금에서의 억제 작용은  $\text{Cu}^{2+}$ 와 C12-diamine 간의 착화합물 형성에 의한 것이 아님을 확인할 수 있으며, 따라서 C12-diamine의 억제 작용은 흡착에 의한 것으로 예상할 수 있을 것이다. Protonated amine은 quaternary ammonium처럼 양전하를 띄게 된다. Quaternary ammonium 화합물 또한 억제제로써 작용하는 것으로

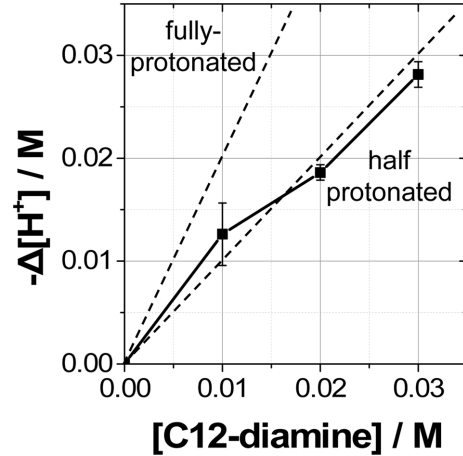


Fig. 3. The change in  $[\text{H}^+]$  according to the addition of C12-diamine in 0.1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aqueous solution.

알려져 있으므로, C12-diamine의 억제 작용 또한 이와 유사할 것으로 예상할 수 있다. Quaternary ammonium 화합물의 억제 작용 또한 흡착에 기반을 두며, 구리 표면에 기흡착하고 있는 sulfate 음이온( $\text{SO}_4^{2-}$ )과 quaternary ammonium의 양전하 간의 정전기적 인력에 의해 흡착하는 것으로 이해되고 있다.<sup>7,12)</sup> 이 때, 도금액상에 chloride 이온( $\text{Cl}^-$ )이 추가될 경우, 구리 표면상  $\text{SO}_4^{2-}$  보다 강한  $\text{Cl}^-$ 의 흡착 성질로 인해 quaternary ammonium 화합물의 흡착은 강화되고 억제 효과가 증가된다.<sup>6,7)</sup> 따라서, C12-diamine의 흡착 특성이 quaternary ammonium 화합물과 유사할 경우,  $\text{Cl}^-$  추가에 따른 동일한 경향이 관찰될 것이며 이를 통해 C12-diamine의 흡착특성을 알 수 있을 것이다.

Fig. 4은  $\text{Cl}^-$  추가에 따른 C12-diamine 억제효과 변화를 분석한 CV 결과이다. 실제로, C12-diamine의 경우에도  $\text{Cl}^-$  추가에 따라 전류 억제 효과가 더 커지는 시너지가 관찰되었으며(Fig. 4a), 예상대로 C12-diamine의 흡착이 quaternary ammonium 화합물과 유사한 특성이 있음을 나타낸다. Quaternary ammonium의 정전기적 인력에 의한 상호 흡착은 RDE를 이용한 CV 분석에서도 특이한 결과를 보이는데, 바로 hysteresis이다.<sup>7)</sup> CV 중 음전위 방향의 forward scan에서 co-adsorbent인 음이온( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ )은 전위에 따른 흡착 변화에 의해 탈착될 수 있으며,<sup>6,13)</sup> 그로 인해 흡착 구조체(quaternary ammonium/ $\text{Cl}^-$  on Cu)가 깨지게 된다.<sup>6,7)</sup> 이후 reverse scan에서 흡착 구조체가 재형성될 때 흡착 구조체 형성의 속도에 따라 forward scan과 reverse scan 간 표면 흡착 상태의 차이가 발생하고 이로 인해 reverse scan에서 더 큰 전류를 나타내게 된다. 이러한 hysteresis는 C12-diamine에서도 동일하

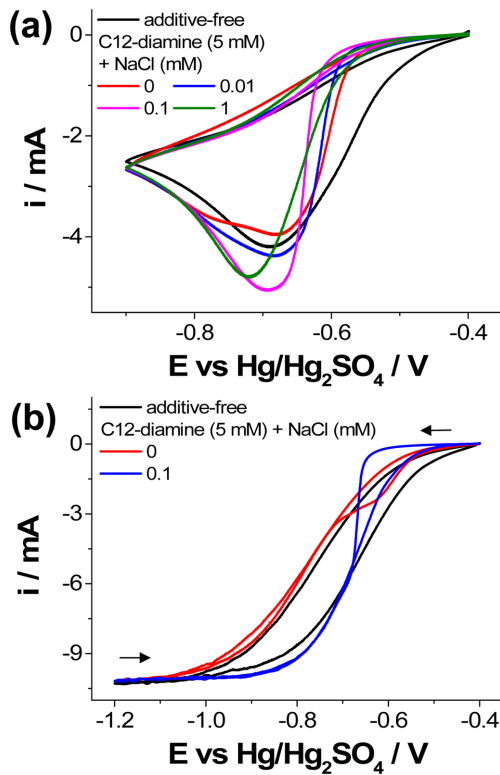


Fig. 4. CVs (scan rate: 50 mV/s) for the electrochemical reduction of  $\text{Cu}^{2+}$  on (a) a Cu disk electrode and on (b) a Cu rotating disk electrode in electrolytes containing 0.25 M  $\text{Cu}^{2+}$ , 1.0 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5 mM C12-diamine, and various amounts of NaCl (0~1 mM).

게 관찰되었다(Fig. 4b). RDE 상에서  $\text{Cl}^-$  추가에 의해 더 강한 억제 효과 발생과 CV hysteresis는 C12-diamine과 quaternary ammonium 화합물의 억제 작용에 대한 유사성을 뒷받침한다고 할 수 있다. 그러나 quaternary ammonium 화합물과 차이점 또한 존재한다. Quaternary ammonium에 비해  $\text{Cl}^-$  양에 따른 경향성이 뚜렷하지 않으며, RDE의 경우 scan 초기 강한 억제 효과에 비해 scan 후반의 전류는 C12-diamine이 존재하지 않는 경우에 비해 오히려 크게 나타나고 있다. 이러한 차이는 C12-diamine의 흡착이 정전기적 인력에만 의존하지 않음을 의미한다.

Alkylamine은 Cu 표면상 amine 작용기를 통해 직접 흡착해 self-assembled monolayer 형성할 수 있으며,<sup>14)</sup> 이러한 특성으로 alkylamine은 Cu 나노입자 합성시 capping agent로서의 역할을 한다.<sup>15)</sup> 도금액상에서 amine의 직접 흡착은  $\text{SO}_4^{2-}$ 의 흡착과 경쟁할 것이나 용액상 매우 풍부한  $\text{SO}_4^{2-}$ 에 의해 직접 흡착은 매우 제한적일 것이다. 반면, 도금액의 음이온 주성분을

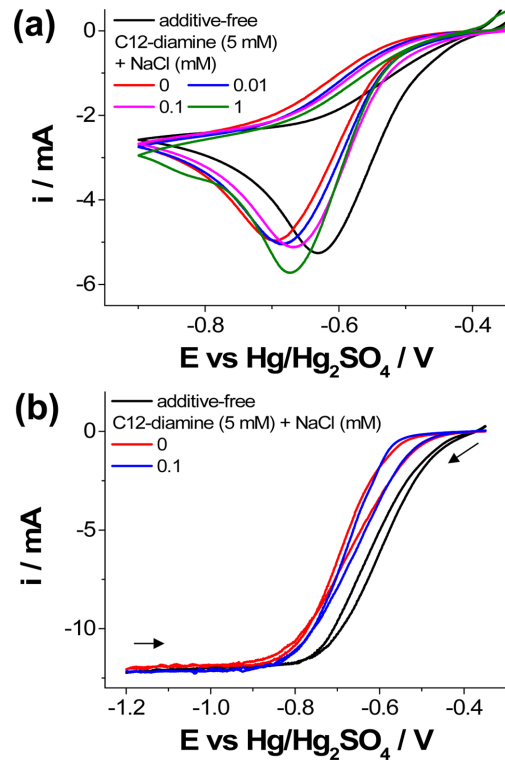
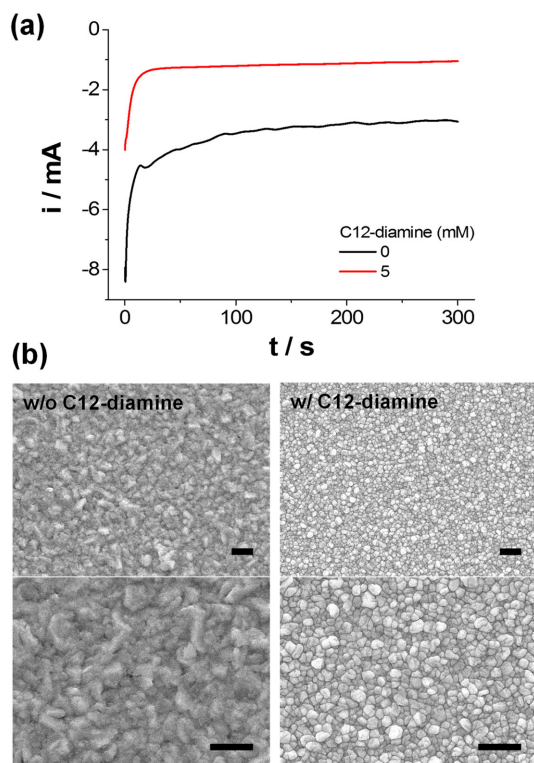


Fig. 5. CVs (scan rate: 50 mV/s) for the electrochemical reduction of  $\text{Cu}^{2+}$  on (a) a Cu disk electrode and on (b) a Cu rotating disk electrode in electrolytes containing 0.25 M  $\text{Cu}^{2+}$ , 1.0 M  $\text{HClO}_4$ , 5 mM C12-diamine, and various amounts of NaCl (0~1 mM).

$\text{SO}_4^{2-}$ 가 아닌 perchlorate ( $\text{ClO}_4^-$ )로 교체할 경우,  $\text{ClO}_4^-$ 의 강한 solvation 특성에 의해  $\text{ClO}_4^-$  음이온의 흡착은 크게 약화되고<sup>16)</sup> 그에 따라 정전기적 인력에 의한 C12-diamine의 흡착 또한 약화될 것이다. 따라서  $\text{ClO}_4^-$  기반 도금액상 C12-diamine의 영향은  $\text{SO}_4^{2-}$  기반 도금액상에서의 그것과 다를 것이라 예상할 수 있으며  $\text{ClO}_4^-$  도금액상 CV 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 결과에서 확인할 수 있듯이  $\text{ClO}_4^-$  도금액에서도 C12-diamine의 억제효과가 여전히 관찰되었고, 이는 C12-diamine의 흡착이 정전기적 인력에만 의존하지 않음을 의미한다.  $\text{ClO}_4^-$  도금액상  $\text{Cl}^-$ 를 추가함으로써 Cu 표면상 음이온 흡착을 강화시킨 경우에도 시너지 효과가 관찰되지 않으며 RDE를 이용한 분석에서도 hysteresis가 관찰되지 않았다. 이러한 결과는 C12-diamine의 흡착이 정전기적 인력에만 의존하지 않고 Cu 표면상 직접 흡착 또한 가능함을 다시 한번 의미한다. pH 분석(Fig. 3)을 통해 모든 amine이 protonation 되지 않는다는 것으로 미루어 C12-



**Fig. 6.** (a) Current-time curves for Cu electroplating (at -0.55 V vs Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, for 300 s) on a Cu seed layer in an electrolyte containing 0.25 M Cu<sup>2+</sup>, 1.0 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, and 5 mM C12-diamine, and (b) FESEM surface images (scale bar: 1 μm) of Cu films electroplated with and without C12-diamine, respectively.

diamine 중 일부는 해당 질소 원자가 가지고 있는 비공유 전자쌍에 의해 직접 흡착할 수 있음을 종합적으로 예상할 수 있다.

구리전해도금에서 첨가제의 흡착이 일어날 경우, 구리 박막 형상에 변화를 가져오게 된다. Fig. 6은 C12-diamine이 포함되어 있는 도금액상 구리전해도금 과정 중 흐르는 전류와, 형성된 도금박막의 SEM 이미지를 나타낸다. CV에서 확인할 수 있듯이 도금 과정동안 C12-diamine의 억제 작용이 지속적으로 나타나는 것을 확인할 수 있다(Fig. 6a). 형성된 도금 박막의 경우, C12-diamine 추가로 인해 결정립이 미세해졌으며 박막형상이 아닌 입자형태를 띠는 3차원적 성장이 뚜렷해졌다(Fig. 6b). 이는 표면에 흡착한 C12-diamine이 구리 박막형성 과정에서 구리 adatom의 표면 확산을 방해하여 나타난 결과이다. 이러한 박막 형상 변화 또한 C12-diamine의 효과가 흡착에 기반을 두고 있다는 또 다른 증거라 할 수 있다.

## 4. 결 론

C12-diamine은 구리 도금 반응에 미치는 억제 효과와, Cl<sup>-</sup>과의 상호 작용, RDE 전극상 특성 등의 측면에서 quaternary ammonium 화합물과 유사점과 차이점을 나타내었다. C12-diamine은 산성 도금액상 protonation에 의해 양전하를 띄며, 기흡착한 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 또는 Cl<sup>-</sup> 음이온과의 정전기적 인력에 의해 흡착 구조를 만들고 억제효과를 가져온다는 측면에서 quaternary ammonium 화합물과 유사하나, amine을 통한 구리 표면상 직접 흡착 또한 가능하며 이 또한 억제 효과를 가져온다는 측면에서 차이가 난다. C12-diamine의 구리 표면상 흡착은 도금 속도 억제뿐만 아니라 도금 표면 미세화를 일으켰다. 이러한 도금액상 alkylamine의 효과에 대한 이해는 도금액상 주요 첨가제인 leveler의 작용에 대한 이해에 도움이 될 것으로 기대한다.

## 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. W.-P. Dow, H.-S. Huang, M.-Y. Yen, and H.-C. Huang, Influence of convection-dependent adsorption of additives on microvia filling by copper electroplating, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, C425 (2005).
3. T. Y. B. Leung, M. Kang, B. F. Corry, and A. A. Gewirth, Benzotriazole as an additive for copper electrodeposition influence of triazole ring substitution, *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 3326 (2000).
4. S. K. Kim, D. Josell, and T. P. Moffat, Electrodeposition of Cu in the PEI-PEG-Cl-SPS additive system, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, C616 (2006).
5. M. B. Gawande, A. Goswami, F.-X. Felpin, T. Asefa, X. Huang, R. Silva, X. Zou, R. Zboril, and R. S. Varma, Cu and Cu-based nanoparticles: Synthesis and applications in catalysis, *Chem. Rev.*, **116**, 3722 (2016).
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. 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).
8. K. Shi, K. Hu, S. Wang, C.-Y. Lau, and K.-K. Shiu, Structural studies of electrochemically activated glassy carbon electrode: Effects of chloride anion on the redox

- responses of copper deposition, *Electrochim. Acta*, **52**, 5907 (2007).
9. D. Grujicic and B. Pesic, Reaction and nucleation mechanisms of copper electrodeposition from ammoniacal solutions on vitreous carbon, *Electrochim. Acta*, **50**, 4426 (2005).
  10. A. Frank and A. J. Bard, The decomposition of the sulfonate additive sulfopropyl sulfonate in acid copper electroplating chemistries, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, C244 (2003).
  11. S. Aksu and F. M. Doyle, Electrochemistry of copper in aqueous ethylenediamine solutions, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, B340 (2002).
  12. Y. M. Shin, I. U. Kim, D. S. Bang, and S. K. Cho, Study on the effect of (dodecyldimethylammonio)propanesulfonate zwitterionic surfactant on Cu electrodeposition, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **24**, 35 (2021).
  13. C. Goletti, G. Bussetti, A. Violante, B. Bonanni, M. Di Giovannantonio, G. Serrano, S. Breuer, K. Gentz, and K. Wandelt, Cu(110) surface in hydrochloric acid solution: Potential dependent chloride adsorption and surface restructuring, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 1782 (2015).
  14. S.-H. Liu, T. Balankura, and K. A. Fichthorn, Self-assembled monolayer structures of hexadecylamine on Cu surfaces: density-functional theory, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 32753 (2016).
  15. Z. Chen and K. A. Fichthorn, Adsorption of alkylamines on Cu surfaces: identifying ideal capping molecules using first-principles calculations, *Nanoscale*, **13**, 18536 (2021).
  16. O. M. Magnussen, Ordered anion adlayers on metal electrode surfaces, *Chem. Rev.*, **102**, 679 (2002).