

구리전해도금에서 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol)의 영향 연구

안의경^{1†} · 최선기^{1†} · 이재원^{1,2} · 조성기^{1,2*}

¹금오공과대학교 화학소재공학부 화학공학전공

²금오공과대학교 에너지공학융합전공

(2022년 7월 1일 접수 : 2022년 7월 14일 수정 : 2022년 7월 15일 채택)

Effect of Polyethylene Glycol on Cu Electrodeposition

Eui Gyeong An^{1†}, Sun Gi Choi^{1†}, Jaewon Lee^{1,2}, 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 July 1, 2022 : Revised July 14, 2022 : Accepted July 15, 2022)

초 록

본 연구에서는 polyethylene glycol (PEG)이 구리전해도금에 미치는 영향을 cyclic voltammetry를 이용해 분석해보았다. PEG의 흡착은 함께 존재하는 음이온의 특이흡착에 따라 변화되었다. 가장 일반적인 도금액 성분인 sulfate 이온(SO_4^{2-})이 존재하는 경우, PEG의 흡착이 억제되었으며 그로 인해 미약한 억제 효과가 관찰되었다. 실제로 도금액이 SO_4^{2-} 없이 특이흡착하지 않는 perchlorate 이온(ClO_4^-)으로만 이뤄진 경우, PEG는 도금 반응을 강하게 억제하였으며 억제 효과는 PEG의 분자량에 비례하여 나타났다. 반면, 염소 이온(Cl^-)의 특이흡착이 존재하는 경우 오히려 PEG의 억제 효과는 강화되었다. RDE 분석을 통해 강한 억제 효과는 PEG와 Cl^- 간의 흡착 구조체 형성에 의한 것임을 확인하였으며, 이러한 흡착 구조체 형성은 용액 조성에 따라 달라지는 특성을 나타내었다. 특히, 소수성 특성이 증가된 PEG 유도체의 경우 억제 효과가 더욱 강화되는 것으로 미루어, PEG와 Cl^- 간의 흡착 구조체 형성에 PEG의 소수성 특성이 중요함을 확인하였다.

Abstract : In this study, the effect of polyethylene glycol (PEG) on Cu electrodeposition was analyzed using cyclic voltammetry. The adsorption of PEG was affected by the specific adsorption of sulfate ion (SO_4^{2-}) or chloride ion (Cl^-). In SO_4^{2-} -based plating solution, the adsorption of PEG was limited by the adsorbed SO_4^{2-} . Accordingly, the adsorbed PEG could suppress the electron transfer for Cu electrodeposition, but its effect was not significant. Meanwhile, in the plating solution composed of perchlorate ion (ClO_4^-) which does not specifically adsorb on Cu surface, a strong suppression effect of PEG was observed and it was proportional to the molecular weight of PEG. On the other hand, when Cl^- was specifically adsorbed on Cu surface, the suppression effect of PEG was enhanced because PEG and Cl^- formed an interrelated adsorbate. The synergetic effect of PEG and Cl^- depended on the composition of the plating solution,

[†]The author contributed equally to this paper.

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

which means that the synergy between PEG and Cl^- is based on the physical interaction. For example, the hydrophobicity of PEG plays an important role in the interaction, as the suppression effect of PEG derivative having a hydrocarbon tail was further enhanced with the addition of Cl^- .

Keywords : Cu Electrodeposition, Additive, Polyethylene Glycol, Suppressor

1. 서 론

Polyethylene glycol (PEG, $\text{HO}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{H}$)은 전하를 띠지 않는 수용성의 polyether로서 의료, 화학, 생명공학 등 다양한 산업에서 널리 이용되고 있다. PEG는 전자산업에서의 구리전해도금(Cu electrodeposition) 공정에서도 필수적인 첨가제(additive)로써, 구리전해도금 반응을 억제시키는 감속제(suppressor)로써 사용된다.¹⁾ PEG의 감속 효과는 도금 반응의 시작과 함께 지배적인 영향을 미쳐 초반 도금 속도를 낮게 만들며, 함께 첨가되는 가속제(accelerator)의 효과가 도금 시간이 지남에 따라 점차 발현되도록 한다. 이러한 감속제와 가속제간의 상호 작용과 시간에 따른 도금속도의 변화는 구리전해도금의 가장 중요한 특성인 초등각 전착(superconformal deposition)을 구현하는데 필수적인 요소이다.^{2,3)}

구리전해도금에서 PEG의 중요성으로 인해 1970년대 후반부터 많은 연구가 이뤄져왔으나¹⁾ 아직까지도 정확히 이해되지 않고 있다. 일반적으로 PEG는 염소이온(Cl^-)과 함께 첨가되며 PEG만 이용할 경우, 억제 효과가 거의 나타나지 않는 것으로 알려져 있다.^{4,5)} PEG가 갖는 강한 억제효과의 핵심인 PEG와 Cl^- 간의 상호작용은 두 가지 측면에서 해석되고 있다. 하나는 잘 알려진 crown ether와 금속 양이온간의 착화합물 형성과 유사한, $\text{PEG}/\text{Cu}^+/\text{Cl}^-$ 흡착 구조체 형성이며 구리 이온과 결합한 PEG가 Cu 전극상 흡착한 Cl^- 과 연계하는 형태를 기본으로 한다.^{6,7)} 다른 하나는 구리 이온 없이 PEG와 흡착한 Cl^- 가 직접적으로 연계하는 PEG/Cl^- 형태이며 소수성 상호 작용에 바탕을 두고 있다.^{8,9)} 이처럼 PEG와 Cl^- 간의 상호 작용에 대한 두 가지 해석은 서로 다른 interaction에 기반을 두고 있으며 최근까지도 각각의 측면을 증명하는 연구 결과가 지속적으로 보고되고 있다.

PEG의 영향에 대한 정확한 이해를 위해 본 연구에서는 다양한 도금액 조건에서 PEG의 영향을 cyclic voltammetry (CV)를 이용해 분석해보았다. 즉, sulfate (SO_4^{2-}), perchlorate (ClO_4^-), Cl^- 등 다양한 음이온이 포함된 도금액 상에서 PEG 크기 및 구조에 따른 도금 반응상 영향을 확인하고, 이를 통해 PEG의 흡착과 Cl^- 과의 상호 작용의 특성을 파악해본다.

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), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%, Sigma-Aldrich), HClO_4 (70%, ACS reagent, Sigma-Aldrich), NaCl (> 99%, ACS reagent, Acros), ethylene glycol (EG, > 99%, extra pure, Acros), decaethylene glycol dodecyl ether (PEGDE, Sigma-Aldrich), 그리고 다양한 수평균 분자량(M_n)을 갖는 PEG, 즉 PEG200 (M_n 200, Alfa Aesar), PEG400 (M_n 400, Sigma-Aldrich), PEG600 (M_n 600, Sigma-Aldrich)을 사용하였다. 도금액 제조를 위해 초순수(Milli-Q)를 이용하였다. 전기화학분석을 위해 Cu disks (지름 3 mm)의 작동전극, Pt 선(지름 1 mm) 상대전극과 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ (K_2SO_4 포화수용액) 기준전극의 3전극 전기화학셀을 구성하였으며, 측정시 multichannel PARSTAT MC electrochemical analyzer (AMETEK)를 이용하였다. 필요에 따라 Research Grade Rotator (PINE)를 사용해 RDE 분석을 수행하였다. 기본 구리도금액의 조성은 1.0 M H_2SO_4 , 0.25 M $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 이며 다양한 분자량과 농도의 PEG를 첨가하였다. 도금액상 용존산소를 제거하기 위해 전기화학분석 전 도금액상에 질소를 30분 이상 살포하였다. 전기화학 분석 전 작동전극 표면 처리 과정은 다음과 같다. 모든 전극은 microcloth pad와 Al_2O_3 연마제(입자크기 0.3 μm)를 이용해 연마하였으며, 연마 후에는 초순수를 이용하여 충분히 세척하여 전극상 남아있는 Al_2O_3 를 제거하였다. 그 후, 1.0 M H_2SO_4 용액상에서 전압 cycling (-0.3~1.0 V vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, 3회)을 통해 전기화학적 세척 과정을 추가적으로 거쳤다.

3. 결과 및 고찰

작용기가 치환되지 않은 순수한 PEG (unfunctionalized PEG)는 매우 약한 염기성을 띠므로¹⁰⁾ 산성 도금액상에서도 거의 protonation되지 않을 것이다. 따라서 PEG의 고체 표면상 흡착은 정전기적 인력이 아닌, 수소 결합(hydrogen-bonding), dipole-dipole, ion-dipole-induced dipole 등의 상호 작용에 기반을 둔 physisorption 특

성을 갖게 된다.^{11,12)} 그로 인해, 이온을 띄는 계면활성제에 비해 약한 흡착 특성을 나타내며,¹¹⁾ 특이흡착 (specific adsorption)이 공존하는 환경에서 크게 영향 받을 것이다. 일반적인 황산기반 구리전해도금액의 경우 과량의 SO_4^{2-} 를 포함하며, 이는 구리 표면상에서 할로겐 이온들에 비해 상대적으로 약하지만 비교적 강한 특이흡착을 하는 것으로 알려져 있다.¹³⁾ 따라서, 구리전해도금액상 Cu 표면은 SO_4^{2-} 로 덮여 있을 것이며,¹⁴⁾ PEG의 Cu 표면 흡착은 SO_4^{2-} 위에 이뤄질 것이다. 이 때 PEG의 흡착은 van der Waals force 보다는 더욱 강한 수소 결합에 의해 주도될 것이다.¹²⁾ 그러나 수소 결합에 기반을 둔 흡착은 여전히 정전기적 흡착 또는 화학 흡착 (chemisorption)에 비해 상대적으로 약하며,¹¹⁾ 이는 약한 억제 효과를 야기할 것이다. 실제로 PEG가 포함된 도금액상에서 Cu^{2+} 환원반응에 대한 CV 분석을 수행한 경우, PEG 추가에 따라 CV 초기 낮은 과전위(-0.4~-0.65 V vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$)에서

환원 전류가 점차 감소하는 억제 효과를 확인하였다 (Fig. 1a). 또한 이러한 억제 효과는 전위 sweeping 전 Cu 전극의 도금액상 침지 시간(dipping time)이 늘어남에 따라 조금씩 증가하였다(Fig. 1b). 그러나 예상대로 PEG의 억제 효과는 동일한 농도의 질소 계열 첨가제들의 억제 효과에 비해 미약하였으며 이는 기존에 PEG 자체의 미약한 억제 효과를 보고한 연구 결과와도 일치한다.^{14,15)} 시간에 따른 CV 변화는 첨가제가 존재하지 않거나 Cl^- 이 존재하는 경우에서는 관찰되지 않는 현상으로,¹⁶⁾ Cu 전극상 PEG의 흡착 속도가 낮음을 의미하며 이 또한 PEG의 약한 흡착 특성과 연관되어 있을 것이다.

이러한 PEG의 흡착 특성은 SO_4^{2-} 가 없는 경우 달라질 것이며 이를 확인하기 위해 음이온이 perchlorate (ClO_4^-)만으로 이뤄진 도금액 용액상에서 PEG의 영향을 관찰하였다(Fig. 2). ClO_4^- 는 강한 solvation 특성으로 인해 Cu 표면상에서 특이흡착을

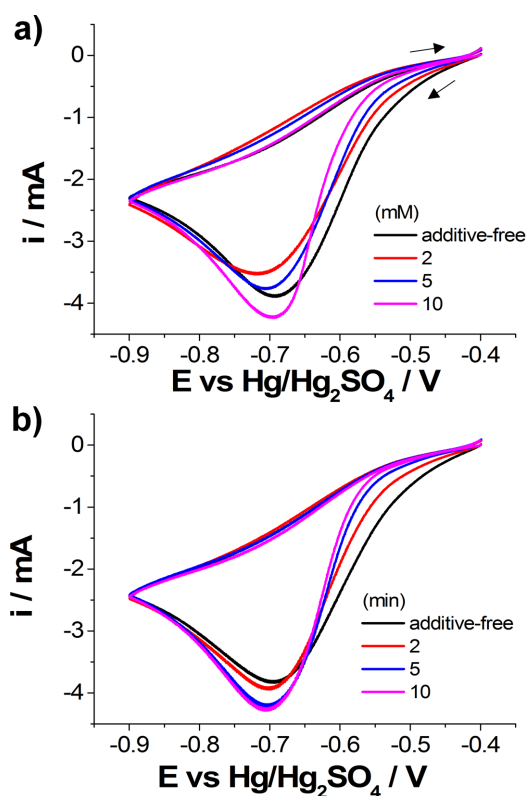


Fig. 1. CVs (scan rate: 50 mV/s) for the electrochemical reduction of Cu^{2+} on a Cu disk electrode in electrolytes containing 0.25 M Cu^{2+} , 1.0 M H_2SO_4 , and PEG (M_n 600) with varying (a) the amount of PEG and (b) the dipping time (at 5 mM), respectively.

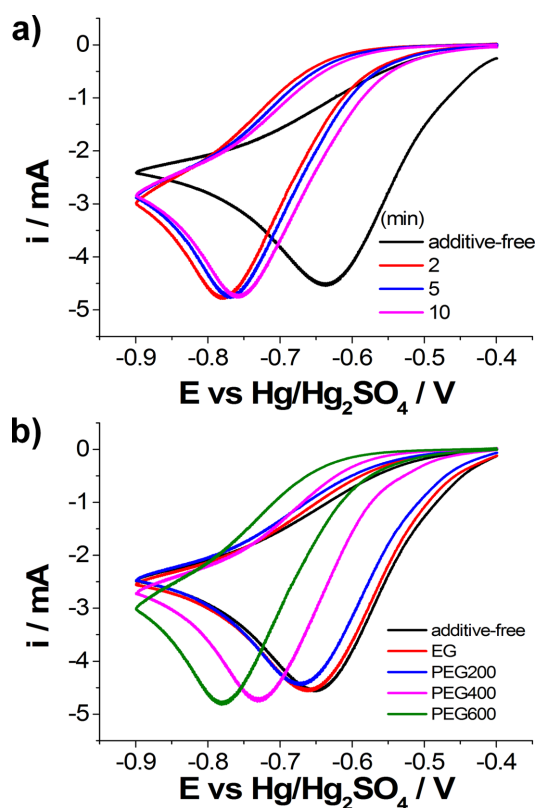


Fig. 2. CVs (scan rate: 50 mV/s) for the electrochemical reduction of Cu^{2+} on a Cu disk electrode in electrolytes containing 0.25 M Cu^{2+} , 1.0 M HClO_4 , and PEG (5 mM) with varying (a) the dipping time, and (b) the molecular weight of PEG, respectively.

하지 않으며,¹³⁾ 그에 따라 PEG의 흡착은 수소 결합에만 의존하지 않게 된다. ClO_4^- 만으로 이뤄진 도금액상에 PEG가 포함된 경우, 침지 시간에 상관없이 CV 초기 전류가 크게 감소하였으며 전위 peak 또한 음의 방향으로 이동하였다(Fig. 2a). 이들은 Cu^{2+} 환원 반응의 반응속도상수의 큰 감소를 의미하는 것으로, SO_4^{2-} 도금액에 비해 ClO_4^- 용액에서의 PEG의 강한 억제 작용을 나타낸다. 결과적으로 용액상 SO_4^{2-} 가 없는 경우, PEG가 Cu 표면에 강하게 흡착함을 의미하며, 이는 Cu 표면과 PEG간의 직접적인 상호 작용일 것으로 추정된다. 다양한 분자량을 갖는 PEG에 대해 억제 효과를 확인해보았으며, 분자량이 커짐에 따라 억제 효과가 증가하는 것을 확인할 수 있었다(Fig. 2b). EG의 경우, 높은 농도나(< 50 mM) 장시간 침지(< 10 min)의 조건에서도 억제 효과가 관찰되지 않았는데 이로

미루어 PEG 분자량 증가에 의한 분자 구조내 산소 원자 및 연결된 수소 결합 수의 증가보다 PEG 분자 크기 증가에 의한 전극 표면 덮임률(coverage) 증가가 억제 효과에 더 중요한 인자임을 추정할 수 있다.

PEG의 흡착이 공존하는 특이흡착에 의해 제한되기만 하는 것은 아니다. 이미 알려진대로 PEG의 억제 효과는 Cl^- 와 조합될 경우 강해지며, 이는 Cu 전극상 특이흡착한 Cl^- 이 PEG의 흡착을 매개하기 때문이다. 본 연구에서도 Cl^- 에 의한 PEG 억제 효과 증가를 확인할 수 있었으며(Fig. 3a), 이는 대부분의 분자량의 PEG에서 동일하게 관찰되었다(Fig. 3b). EG의 경우, Cl^- 이 단독으로 사용되었을 때 나타나는 도금 반응의 가속 효과와 차이 나지 않았으며,^{17,18)} Cl^- 과의 조합에 의한 억제 효과에서도 PEG 독자적인 억제 효과에서와 마찬가지로 PEG의 크기가 중요함을 의미한다. Cl^- 에 의한 PEG 흡착 강화는 RDE 분석에서도 확인 가능하다. Fig. 4 결과에서 확인할 수 있듯이 PEG가 존재할 경우 CV 전위 sweep 초반(-0.4~-0.65 V vs $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) 약한 억제 효과에서 Cl^- 가 함께 존재할 경우 더 강한 억제 효과로 변화하였다. 이후 전위 sweep에서는 억제효과를 관찰할 수 없는데 이는 PEG의 탈착에 의한 것으로, 전위에 따른 PEG 흡착 특성 변화 또는 도금으로 인한 구리 표면의 regeneration과 연관될 것이다. 또한, PEG와 Cl^- 이 조합된 경우 CV에서 forward sweep curve와 backward sweep curve가 역전되는 hysteresis가 관찰되었다. 이러한 hysteresis는 PEG가 높은 전위(> -1.0 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$)에서 완전히 탈착되고 이후 backward sweep에서 재흡착하는 과정에서 초기 흡착 상태와의 차이

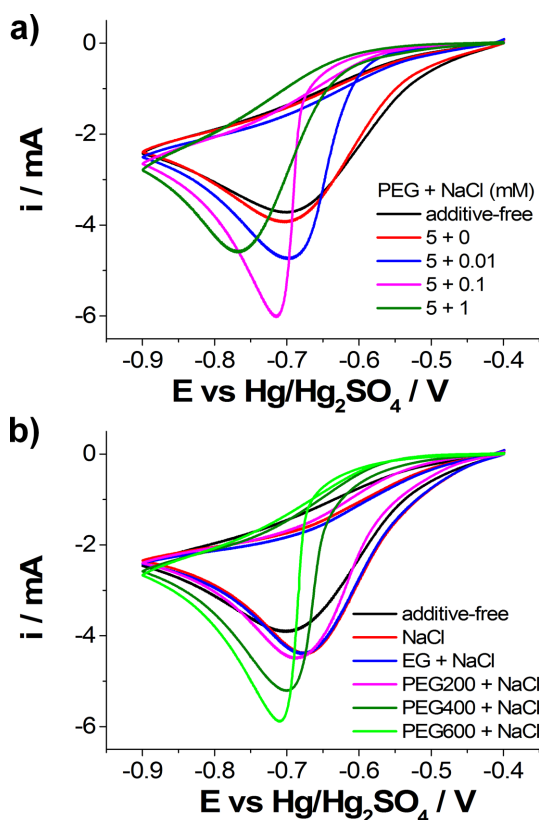


Fig. 3. CVs (scan rate: 50 mV/s) for the electrochemical reduction of Cu^{2+} on a Cu disk electrode in electrolytes containing 0.25 M Cu^{2+} , 1.0 M H_2SO_4 , PEG, and NaCl with (a) varying the amounts of NaCl (in the presence of PEG600) and (b) the molecular weight of PEG (5 mM, in the presence of 0.1 mM NaCl), respectively.

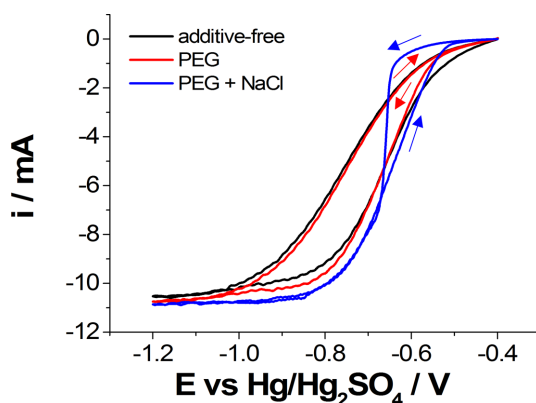


Fig. 4. CVs (scan rate: 50 mV/s) for the electrochemical reduction of Cu^{2+} on a Cu rotating disk electrode (rotating speed: 500 rpm) in electrolytes containing 0.25 M Cu^{2+} , 1.0 M H_2SO_4 , PEG (M_n 600, 5 mM), and NaCl (0.1 mM).

로 인해 나타나는 것으로, 여러 구성 요소로 이뤄진 흡착 구조체를 형성하는 경우 흔히 관찰된다.^{14,19)} 따라서, 본 RDE 분석에서 나타나는 hysteresis는 PEG와 Cl⁻간의 흡착 구조체 형성을 의미할 것이다.

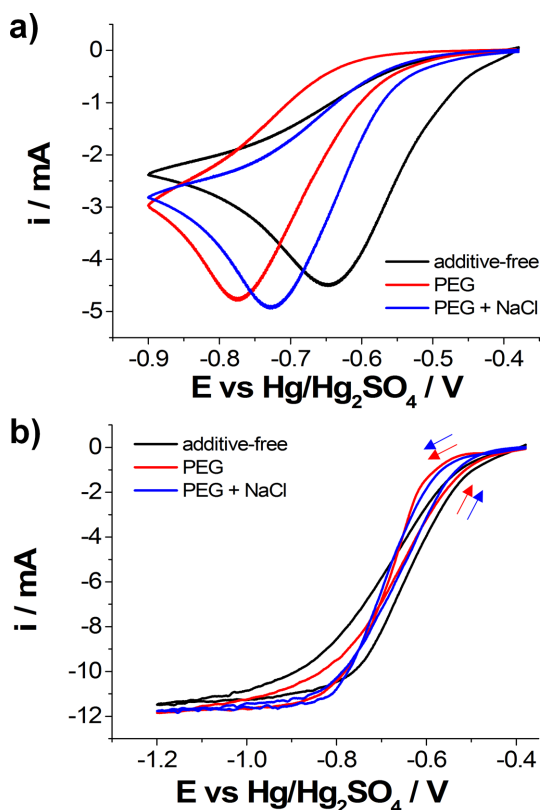


Fig. 5. CVs (scan rate: 50 mV/s) for the electrochemical reduction of Cu^{2+} on (a) a Cu disk electrode and on (b) a Cu rotating disk electrode (rotating speed: 500 rpm) in electrolytes containing 0.25 M Cu^{2+} , 1.0 M HClO_4 , PEG (5 mM), and NaCl (0.1 mM).

그러나 PEG와 Cl⁻간 흡착 구조체 형성 및 이를 통한 억제 효과 강화는 ClO_4^- 도금액 조건에서 관찰되지 않았다(Fig. 5). Fig. 5a에서 확인할 수 있듯이 Cl⁻이 첨가된 경우 오히려 억제 효과가 완화된 것을 알 수 있다. ClO_4^- 도금액에서의 RDE 분석에서도 Cl⁻유무에 따라 CV 모양에 큰 변화가 없었으며, 명확한 hysteresis 또한 관찰되지 않았다. 이를 통해, ClO_4^- 도금액에서는 Cu 전극상 특이 흡착한 Cl⁻이 존재하더라도 Cu 표면상 PEG의 직접 흡착에는 큰 영향을 주지 않으며 PEG와 Cl⁻간의 흡착 구조체 또한 형성되지 않았음을 알 수 있다. 동일한 조합에 대해 SO_4^{2-} 와 ClO_4^- 용액에서 크게 다른 특성을 나타내는 것은, PEG와 Cl⁻간의 상호 작용이 화학적 결합에 기반을 두지 않음을 의미하며, 나아가 SO_4^{2-} 가 없는 경우에서 PEG와 Cl⁻간의 상호 작용에 비해 PEG와 Cu 표면의 상호 작용이 더 강한 것으로 추정할 수 있다.

앞서 서론에서 언급하였듯이, PEG와 Cl⁻간의 상호 작용은 두 가지로 해석된다. PEG/Cu⁺/Cl⁻ 흡착 구조체 형성의 경우, PEG 분자내 산소 원자와 양이온간의 연계가 중요한 요소이며, PEG/Cl⁻ 흡착 구조체의 경우 소수성 변화가 큰 영향을 미칠 것이다. PEG와 Cl⁻간의 상호 작용에 대한 더 깊은 이해를 위해 PEG 유도체인 PEGDE가 구리전해도금에 미치는 영향을 확인해보았다. PEGDE의 경우, 비이온성 계면활성제로 친수성의 PEG와 소수성의 선형 carbon chain (C12)으로 구성되어 있으며, 분자량(분자 크기)가 억제 작용에 중요하므로 PEG600과 유사한 분자량을 갖는 PEGDE를 선택하였다. 이 경우, PEG 내의 산소 원자의 수는 줄어드는 반면 소수성 특성은 강해진다. Fig. 6은 PEGDE의 억제 효과를 관찰한 CV이다. SO_4^{2-} 용액에서 PEGDE의 억제 작용은 PEG와 큰 차이를 나타내지 않았으며(Fig. 6a), 전극 침지 시간에 따라 억제 효과가 조금씩 증가되는 것으로 미루어 PEGDE의 흡착 또한 미약하게 일어남을 알 수 있다(Fig. 6b).

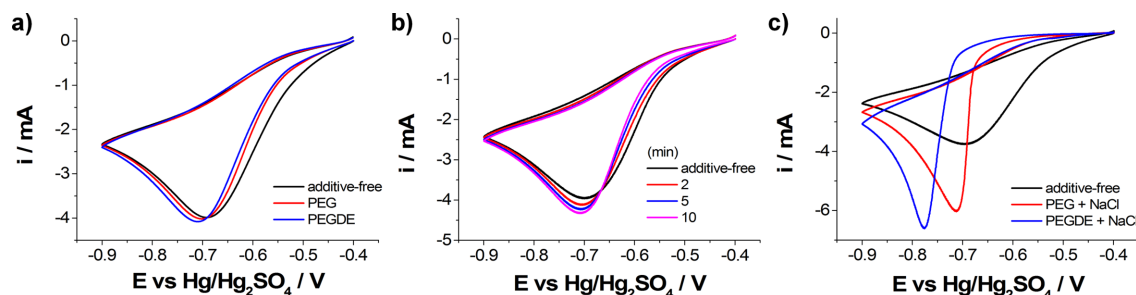


Fig. 6. CVs (scan rate: 50 mV/s) for the electrochemical reduction of Cu^{2+} on a Cu disk electrode in electrolytes containing 0.25 M Cu^{2+} , 1.0 M H_2SO_4 , and (a,c) 5 mM PEG (M_n 600) or PEGDE with and without 0.1 mM NaCl, and (b) 5 mM PEGDE with varying the dipping time, respectively.

반면, Cl⁻과의 조합에서 PEGDE는, PEG와는 구별되는 더욱 강한 억제 효과를 나타내었다. PEG에 비해 산소 원자 수가 줄어들었음에도 불구하고 억제 효과가 강화된 것은, PEG와 Cl⁻간의 상호 작용에서 PEG 분자 내 산소 원자와 양이온간의 연계보다 소수성 상호 작용이 더 중요한 요소임을 의미한다. 따라서 본 연구 결과는 소수성 상호 작용에 의한 PEG/Cl⁻ 흡착 구조체 형성을 뒷받침한다고 할 수 있다.

4. 결 론

구리 도금 반응에서 PEG가 갖는 억제 효과는, 용액 조성 및 Cl⁻ 유무에 따라 크게 달라졌다. SO₄²⁻ 도금액에서 PEG는 미약한 억제 효과를 갖으며, 이는 SO₄²⁻의 특이흡착에 의한 PEG의 제한적 흡착에 기인한다. 이러한 특성은 ClO₄⁻ 도금액에서 PEG가 갖는 강한 억제 특성을 통해 증명된다. 반면, Cl⁻의 특이흡착은 PEG와 Cl⁻간의 흡착 구조체 형성을 통해 PEG의 흡착을 강화시켰으며, 이를 통해 SO₄²⁻ 도금액에서도 강한 억제 효과를 야기하였다. PEG와 Cl⁻간의 흡착 구조체 형성은 도금액 조성에 따라 달라지는 특징을 가지고 있으며, PEG 상 소수성 특징이 클수록 더욱 강한 억제 효과가 관찰되었다. 이러한 도금액상 PEG의 효과에 대한 이해는, 도금액상 주요 첨가제인 감속제의 작용에 대한 깊이 있는 이해에 도움이 될 것으로 기대한다.

Acknowledgments

이 연구는 금오공과대학교 대학 학술연구비로 지원되었음(2021).

References

1. M. Yokoi, Suppression effect and additive chemistry. In: K. Kondo, R. N. Akolkar, D. P. Barkey, and M. Yokoi (eds.), *Copper Electrodeposition for Nanofabrication of Electronics Devices*, p. 27, Springer New York, New York (2014).
2. T. P. Moffat, D. Wheeler, M. D. Edelstein, and D. Josell, Superconformal film growth: Mechanism and quantification, *IBM J. Res. Dev.*, **49**(1), 19 (2005).
3. S. K. Cho, M. J. Kim, H.-C. Koo, S.-K. Kim, and J. J. Kim, An empirical relation between the plating process and accelerator coverage in Cu superfilling, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **33**(5), 1603 (2012).
4. J. P. Healy, D. Pletcher, and M. Goodenough, The chemistry of the additives in an acid copper electroplating bath: Part I. Polyethylene glycol and chloride ion, *J. Electroanal. Chem.*, **338**(1-2), 155 (1992).
5. K. R. Hebert, Role of chloride ions in suppression of copper electrodeposition by polyethylene glycol, *J. Electrochem. Soc.*, **152**(5), C283 (2005).
6. Z. V. Feng, X. Li, and A. A. Gewirth, Inhibition due to the interaction of polyethylene glycol, chloride, and copper in plating baths: A surface-enhanced Raman study, *J. Phys. Chem. B*, **107**(35), 9415 (2003).
7. R. Mroczka and A. Słodkowska, The properties of the polyethylene glycol complex PEG(Na⁺)(Cu⁺) on the copper electrodeposited layer by time-of-flight secondary-ion mass spectrometry. The new insights, *Electrochim. Acta*, **339**, 135931 (2020).
8. M. L. Walker, L. J. Richter, and T. P. Moffat, In situ ellipsometric study of PEG/Cl⁻ coadsorption on Cu, Ag, and Au, *J. Electrochem. Soc.*, **152**, C403 (2005).
9. G.-K. Liu, S. Zou, D. Josell, L. J. Richter, and T. P. Moffat, SEIRAS study of chloride-mediated polyether adsorption on Cu, *J. Phys. Chem. C*, **122**(38), 21933 (2018).
10. J. McMurry, *Organic chemistry*, Cengage Learning, Boston, MA, USA (2016).
11. R. Zhang and P. Somasundaran, Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, **123-126**, 213 (2006).
12. Y. Xue, H.-M. Gao, L. Yu, N.-N. Zhang, J. Kang, C.-Y. Wang, Z.-Y. Lu, A. K. Whittaker, and K. Liu, Physisorption of poly(ethylene glycol) on inorganic nanoparticles, *ACS Nano*, **16**(4), 6634 (2022).
13. O. M. Magnussen, Ordered anion adlayers on metal electrode surfaces, *Chem. Rev.*, **102**(3), 679 (2002).
14. 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).
15. J. Lee, M. Y. Shin, D. Bang, and S. K. Cho, Study on the effect of alkylamines on Cu electroplating, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **25**(2), 81 (2022).
16. S. K. Cho, H. C. Kim, M. J. Kim, and J. J. Kim, Voltammetric observation of transient catalytic behavior of SPS in copper electrodeposition—its interaction with cuprous ion from comproportionation, *J. Electrochem. Soc.*, **163**(8), D428 (2016).
17. 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**(6), L87 (1995).
18. W.-H. Lee, J. Byun, S. K. Cho, and J. J. Kim, Effect of halides on Cu electrodeposited film: Potential-dependent impurity incorporation, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, D493 (2017).
19. T. P. Moffat and D. Josell, Extreme bottom-up superfilling of through-silicon-vias by damascene processing: Suppressor disruption, positive feedback and Turing patterns, *J. Electrochem. Soc.*, **159**(4), D208 (2012).