

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.03.001

偶氮类染料添加剂在铜电沉积中的机理和应用研究

肖龙辉¹, 何 为^{1,2}, 皮亦鸣^{1,3}, 王 城², 何科翰², 黎钦源⁴, 曾 红⁴,
田 玲⁴, 王悦聪⁵, 黄云钟¹, 陈苑明^{1*}

(1. 电子科技大学 材料与能源学院, 四川 成都 610054; 2. 西昌学院 理学院, 四川 西昌 615013;
3. 电子科技大学 广东电子信息工程研究院, 广东 东莞 523808; 4. 广州广合科技股份有限公司,
广东 广州 510735; 5. 四川和恩泰半导体有限公司, 四川 遂宁 629019)

摘要: 铜电沉积是高密度互连印制电路中实现电气连接的主要方式, 电沉积铜层质量直接影响到层间互连和信号传输稳定性。有机添加剂在金属电沉积过程中能够通过特征官能团在电极表面电流密度较高区域的吸附作用调控阴极表面的电流分布, 提高镀液的均镀能力和微观整平能力。在铜电沉积过程中, 偶氮类化合物中与苯环相连的氮-氮双键被认为是发挥调控作用的关键基团, 因此采用直接黄 86、灿烂黄和活性嫩黄 3G-P 三种偶氮类染料作为电沉积铜添加剂。采用电化学和量子化学方法探究了 3 种添加剂的化学性质及其在铜电沉积过程中的作用机制, 通过哈林槽实验研究了 3 种偶氮类染料添加剂对金属铜镀层的影响, 分析了 3 种添加剂对通孔电沉积效果, 并通过电镀通孔的均匀性评估了添加剂作用下镀液的均镀能力(Throwing Power, TP), 实现厚径比为 10:1 通孔的 TP 值达 92.03%。

关键词: 铜电沉积; 通孔; 偶氮类染料添加剂; 均镀能力

中图分类号: TQ153.1 文献标识码: A

Investigation of the mechanism and application of azo dye additives in copper electrodeposition

Xiao Longhui¹, HeWei^{1,2}, Pi Yiming^{1,3}, Wang Cheng², He Kehan², Li Qinyuan⁴, Zeng Hong⁴,
Tian Ling⁴, WangYuecong⁵, Huang Yunzhong¹, Chen Yuanming^{1*}

(1. School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China; 2. School of Science, Xichang University, Xichang 615013, China; 3. Institute of Electronic and Information Engineering of UESTC in Guangdong, Dongguan 523808, China;
4. Delton Technology (Guangzhou) Co., Ltd, Guangzhou 510735, China; 5. Sichuan Heentai Semiconductor Co., Ltd, Suining 629019, China)

Abstract: Copper electrodeposition is the primary method for achieving electrical connections in high-density interconnect (HDI) printed circuit boards, and the quality of the electrodeposited copper layer

收稿日期: 2024-08-03 修回日期: 2024-10-12

作者简介: 肖龙辉(2000—), 男, 硕士研究生, email: 202221030207@std.uestc.edu.cn

通信作者: 陈苑明, email: ymchen@uestc.edu.cn

基金项目: 中国科学院 STS 计划-黄埔专项(STS-HP-202309); 四川省科技项目(2022SNZY002)

引用信息: 肖龙辉, 何为, 皮亦鸣, 等. 偶氮类染料添加剂在铜电沉积中的机理和应用研究[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(3): 1-9, 33.

Xiao Longhui, HeWei, Pi Yiming, et al. Investigation of the mechanism and application of azo dye additives in copper electrodeposition[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(3): 1-9, 33.

directly impacts interlayer interconnection and signal transmission stability. Organic additives can regulate the current distribution on the cathode surface through the adsorption of characteristic functional groups in regions with higher current densities during metal electrodeposition, thereby enhancing the leveling and micro-smoothing capabilities of the plating solution. In copper electrodeposition, the nitrogen-nitrogen double bond linked to the benzene ring in azo compounds is considered a crucial functional group that exerts regulatory effects. Consequently, three azo dyes, namely Direct Yellow 86, Brilliant Yellow, and Cibacron Brilliant Yellow 3G-P, were selected as additives for copper electrodeposition. Electrochemical tests and quantum chemical methods were employed to investigate the chemical properties of these three additives and their mechanisms of action during copper electrodeposition. Hull cell experiments were conducted to study the effects of these azo dye additives on the copper metal coating. Furthermore, the impact of the three additives on the plating of through-holes during copper electrodeposition was analyzed, and the uniformity of plated through-holes was used to evaluate the throwing power (TP) of the plating solution under the influence of different additives. As a result, a TP value of 92.03% was achieved for through-holes with an aspect ratio of 10 : 1.

Keywords: copper electrodeposition; through-holes; azo dye additives; throwing power

通孔是高密度印制互连电路中层之间主要的电信号互连通道之一。经金属化以及铜电沉积后,通孔内壁的树脂介质表面将覆盖一层致密的铜,从而实现印制电路板上下表面与内层之间的电信号传输。作为通孔加工中的重要一环,电沉积铜层的质量会直接影响层间互连和信号传输的稳定性;而所用镀液的均镀能力和微观整平能力会影响通孔内外电沉积铜层的均匀性,从而影响铜层质量;同时,随着印制电路板的孔密度和层数的增加,通孔的厚径比也在增加,反映在电沉积时,孔内的电流密度和镀液的交换速率会显著减小,进一步加大了通孔均匀电沉积的难度^[1]。因此,通孔电沉积是印制电路板制造领域的研究重点和难点。

为了解决高密度互连过程中的一系列不均匀沉积问题,除了调整输出的电流波形^[2-3]、电镀槽体的构造^[4-5]、槽内镀液的喷淋方式^[6-7]等因素外,更关键的是通过引入电沉积添加剂提升孔内金属电沉积质量和印制电路板连接可靠性。目前,孔电沉积过程主要涉及加速剂、抑制剂和整平剂3种添加剂以及氯离子。其中,整平剂一般是指具有能够抑制电沉积作用的一类特殊添加剂,由于整平剂对于不同位置的铜沉积影响存在差异,能够在凸处表现出更强的抑制作用,从而达到填平凹坑并整平铜层的效果,因此常被用作通孔、盲孔等非均匀性电沉积中的关键组分。

整平剂种类较多,反应机制复杂,是金属电沉积中研究最多的一种添加剂,常见的整平剂有偶氮类染料整平剂、含氮的胺类化合物和咪唑类聚合物

等,如健那绿(JGB)^[8-9]、咪唑环氧氯丙烷聚合物(IMEP)^[10]、二嗪黑(DB)^[11]。目前,对于不同类型的整平剂缺乏系统性的研究。而且,有关偶氮类染料整平剂在铜电沉积过程中的作用机理,一些研究人员认为JGB在铜电沉积过程中,其氮-氮双键在阴极得电子断裂,生成的产物起到了整平剂的作用^[12],但该观点也与其它实验结果相冲突^[8]。因此,对偶氮类染料整平剂机理的研究有研究意义和实际应用价值。

1 实验材料与方法

1.1 实验仪器与材料

五水硫酸铜购于广东光华科技股份有限公司;直接黄86、灿烂黄和活性嫩黄3G-P三种偶氮类染料添加剂购于阿拉丁试剂(上海)有限公司;氯化钠、聚乙二醇8000(Polyethylene Glycol, PEG8000)、浓硫酸、氨水、双氧水和无水乙醇购于成都市科隆化学品有限公司;浓缩除油剂LP-200购买于杜邦中国有限公司;表面镀铍钛网购于宝鸡智铭特种金属有限公司;双面覆铜板购于广东生益科技股份有限公司;制作金相切片的丙烯酸树脂及配套固化剂购于上海馨标检测仪器制造有限公司;饱和硫酸钾的汞/硫酸亚汞电极购于上海雷磁仪器有限公司;铂丝电极购于上海越磁电子科技有限公司,本文中所用化学试剂均为分析纯。

1.2 量子化学计算

量子化学计算是基于量子力学基本原理和方法在给定原子核位置以及电子数的情况下对分子

中电子薛定谔方程进行求解得到分子轨道、表面电荷分布、原子间结合能等信息的重要方法,目前已经广泛应用于研究分子的结构和性质^[13-15]。可用于计算添加剂的分子前线轨道能量差和ESP等信息,同时结合不同添加剂镀液体系下的电化学行为分析添加剂分子之间以及添加剂分子与金属电极表面之间的相互作用,进而预测添加剂分子在金属电沉积过程中的作用机制^[16-17]。本文借助Gaussian 09程序包完成3种偶氮类染料添加剂的量子化学计算,首先利用GuassView绘制出添加剂的分子结构并导入Gaussian 09程序包,然后采用密度泛函理论进行几何优化计算,同时选择6-311G原子基组和B3LYP模块并加入极化函数和弥散函数以提高计算精度^[18]。采用自洽反应场理论中的极化连续介质模型模拟水溶液体系,几何优化收敛精度设置成int=ultrafine。最后将计算结果进行可视化处理,得到添加剂分子的前线轨道分布和ESP图^[19-20]。

1.3 电化学实验

在电化学工作站(瑞士万通, PGSTAT302N)上采用恒电流测试和循环伏安测试研究偶氮类染料添加剂在电沉积铜过程中的电化学行为。电化学实验采用标准三电极体系,工作电极为直径5 mm的旋转圆盘铂电极,饱和硫酸钾的汞/硫酸亚汞电极(0.615 V(vs. 标准氢电极))作为参比电极用于测定工作电极电势,铂丝电极作为对电极用于与工作电极构成电流回路。电解槽中的基础电镀液(Virgin

make-up solution, VMS)体积为200 mL,测试过程中通过恒温水浴锅将电镀液温度控制在25 ℃。VMS由75 g/L五水硫酸铜,240 g/L浓硫酸、60 mg/L Cl⁻、2 mg/L SPS和500 mg/L PEG8000构成。循环伏安测试电极电位扫描范围设置为-0.6~-0.1 V (vs.饱和硫酸钾的汞/硫酸亚汞电极),旋转圆盘电极转速设置为1 500 r/min,扫描速率设置为0.1 V/s。电化学实验前采用循环伏安扫描在体积分数为5%的稀硫酸溶液中对旋转圆盘电极和对电极进行清洗,旋转圆盘电极转速设置为2 500 r/min,扫描起止电位设置为-0.8~1.8 V,扫描速率设置为0.1 V/s。

1.4 电沉积实验

电沉积实验前选择尺寸为5 cm×15 cm×0.15 cm的双面覆铜板制作测试板,所观测的通孔孔径为150 μm(厚径比为10:1)。电沉积实验采用不溶性镀铬钛网作阳极、测试板作阴极的双阳极体系在规格为25 cm×6 cm×10 cm的哈林槽(广州市二轻工业科学技术研究所)中进行,电沉积实验前对测试板进行酸性除油、微蚀和酸浸的前处理步骤,对不溶性镀铬钛网进行酸浸处理。电沉积实验中不溶性阳极置于哈林槽两端,测试板置于哈林槽正中间,阳极和阴极分别连接恒电流电源的(成都英特罗克有限公司 IPD-33055SLU)正极和负极。哈林槽中包含1.5 L电镀液。电沉积过程电流密度设置为2 A/dm²,温度维持在25 ℃,时间为45 min。在阴极区域以2 L/min气流速率通入空气。电沉积实验示意图如图1所示。

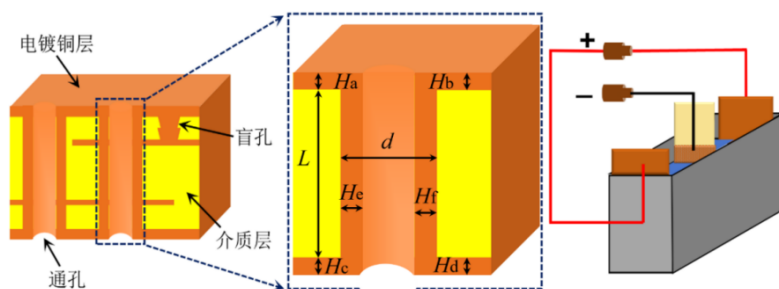


图 1 测试板通孔电镀示意图

Fig.1 Through-hole plating for test board

电沉积实验后,将测试板裁剪成合适形状制作金相切片使用金相显微镜测量通孔不同区域铜镀层厚度。通孔TP值的计算公式为:

$$TP = \frac{2(H_e + H_f)}{H_a + H_b + H_c + H_d} \times 100\% \quad (1)$$

式中: H_e 、 H_f 代表内壁镀层厚度; H_a 、 H_b 和 H_c 、 H_d 代表孔外上下铜镀层厚度。

1.5 镀层测试与表征

采用SEM(HITACHI S3400)观察铜镀层表面微观形貌。采用3D激光共聚焦扫描显微镜(KEYENCE VK-X100)测量铜镀层表面粗糙度。金相显微镜(OLMPUS MX61L)用于测量通孔结构不同区域铜镀层厚度。采用X射线衍射仪(X-ray Diffraction, XRD)(PHILIPS X'PERT MPD)表征铜镀层晶体

结构。

2 偶氮类染料添加剂的量子计算

偶氮类染料添加剂能够通过特征官能团在阴极表面的吸附行为调控金属电沉积过程的电化学反应行为,从而影响金属镀层的成核和生长过程^[21-22]。然而其作用机理还不清楚,通过量子化学计算分析染料物化性质对研究其作为添加剂在铜电沉积过程中的作用机制具有重要意义。本文选取了3种偶氮类染料直接黄86、灿烂黄和活性嫩黄3G-P作为偶氮类染料添加剂进行研究,分子结构式如图2所示。

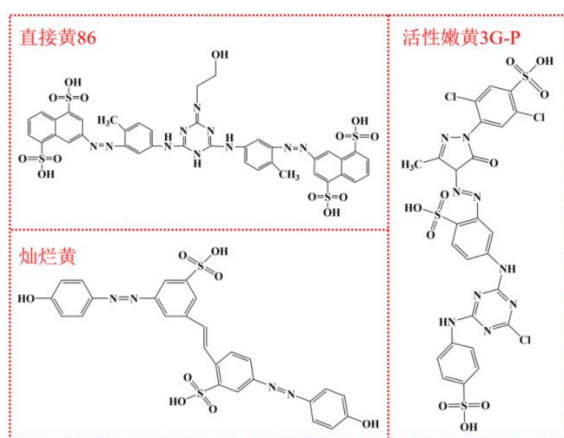


图2 三种偶氮类染料的分子结构示意图

Fig.2 Molecular structures of three azo dyes

添加剂的分子前线轨道分子ESP通常用于预测添加剂在阴极表面吸附位点和吸附行为。根据前线轨道理论,分子的最高占据分子轨道(highest occupied molecular orbital, HOMO)越大,分子给电子能力越强,更容易与金属电极表面空 d 轨道发生亲核反应,能级最低未占分子轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO)越小,分子接收电子能力越强,更容易发生亲电反应^[8,10]。在电沉积过程中,分子的 E_{HOMO} 越大,越容易与金属表面的空轨道发生电子转移反应,电子 E_{LUMO} 越小,越容易与金属电极表面 π 反键轨道的电子形成反馈 π 键,在金属表面越容易发生吸附作用。根据软硬酸碱理论,分子前线轨道能量差 ΔE 越小的添加剂化学反应性越高,添加剂与金属电极表面原子或电镀液中金属离子的相互作用越强。

3种偶氮类染料的HOMO和LUMO轨道分布如图3所示。结果表明,直接黄86分子的HOMO和LUMO轨道均主要分布在氮杂环、氮氮双键和两侧苯环周围,说明这些区域既是亲电攻击的首选位

点,可以向金属电极表面的空轨道提供电子并通过共价键吸附在电极表面,同时也是亲核攻击的优势位点,可以接收金属电极表面铜原子 π 反键轨道的电子形成反馈 π 键。灿烂黄分子的HOMO和LUMO轨道分布在整个分子上,说明灿烂黄在电沉积过程中倾向于平躺式吸附在电极表面。活性嫩黄3G-P分子的HOMO主要分布在苯环和与苯环相连的氮氮双键上,LUMO轨道主要分布在氮氮双键和氮杂环上。图3列出量子化学计算得到的3种偶氮类染料的HOMO、LUMO及分子前线轨道能量差。结果表明,直接黄86、灿烂黄和活性嫩黄3G-P分子的 E_{HOMO} 值分别为-4.10、-5.98和-4.02 eV,说明活性嫩黄3G-P分子中的苯环和与苯环相连的氮氮双键与铜原子空轨道之间的结合能力更强,更容易发生吸附作用。3种偶氮类染料中活性嫩黄3G-P分子前线轨道能量差 ΔE 最小,表明活性嫩黄3G-P电沉积过程中与电极表面的吸附作用最强。

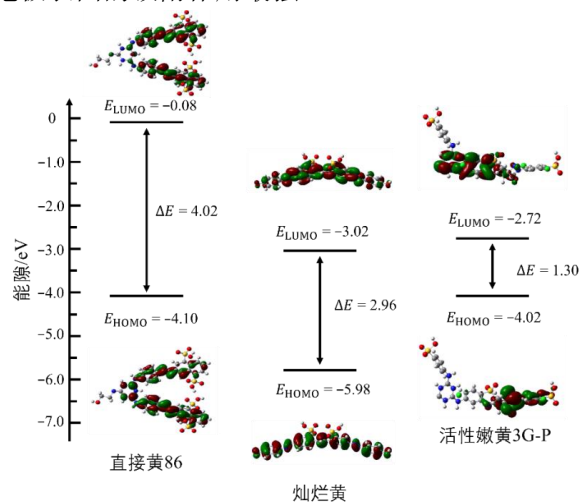


图3 三种偶氮类染料的 HOMO 和 LUMO 轨道分布图

Fig.3 The HOMO and LUMO orbital distributions of three azo dyes

ESP图能够直观描述有机添加剂分子表面的电荷分布情况,如图4所示,图中蓝色区域为ESP相对较小位置,代表该区域电荷密度相对较高,通过静电作用吸引带正电荷质子的能力越强;红色区域为ESP相对较大位置,代表该区域电荷密度相对较低,与铜离子的排斥作用及其与阴极的静电吸引更强烈,更容易吸附在电荷密度高的阴极表面。如图4(a)所示,直接黄86分子中表面静电势较大的区域主要集中在氮杂环上,说明该区域在电沉积时易于吸附在电子密度高的铜电极表面。灿烂黄分子中电荷密度较低的区域主要分布在苯环上,活性嫩黄3G-P分

子中电荷密度较低的区域主要分布在氮杂环上。直接黄86、灿烂黄和活性嫩黄3G-P的ESP最高值分别为151.25、77.47和177.75 kcal/mol, 说明活性嫩黄3G-P在电沉积过程中与电子密度高的铜电极表面产生的静电作用最强。

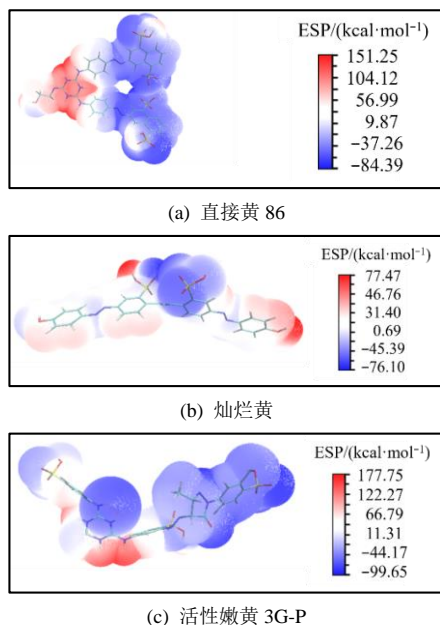
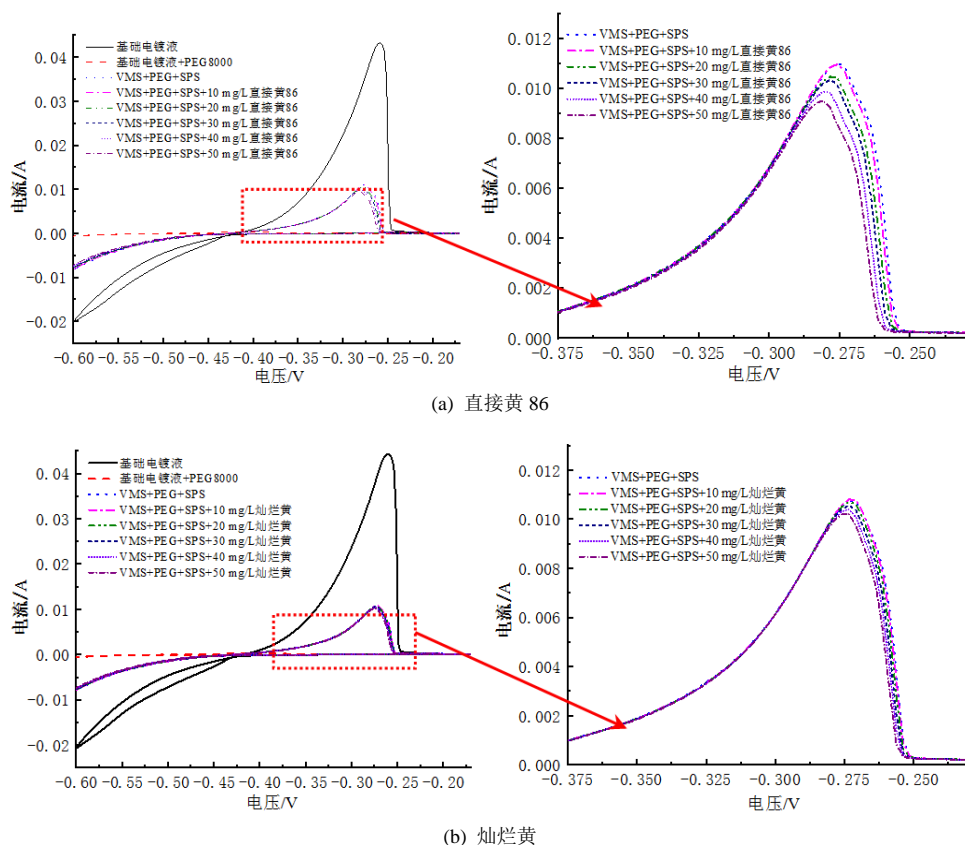


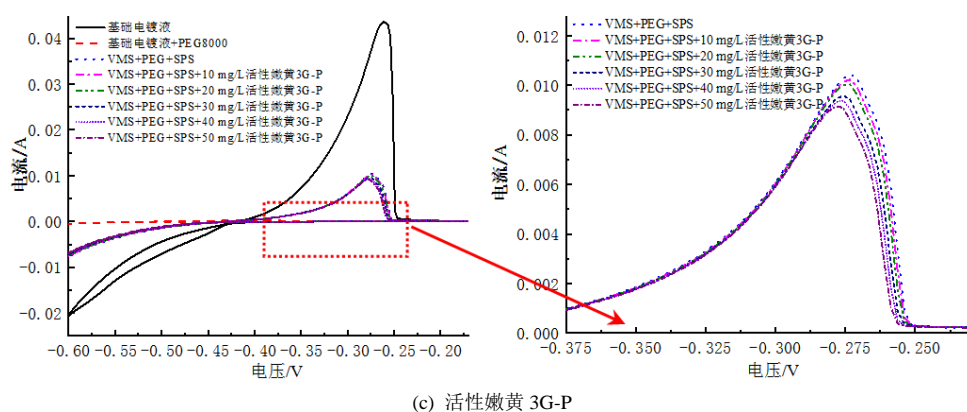
图 4 三种偶氮类染料的 ESP 分布图

Fig.4 ESP distributions of three azo dyes

3 偶氮类染料添加剂的电化学性能研究

图5(a)为不同浓度直接黄86镀液中电沉积的循环伏安曲线, 当在镀液中加入PEG8000后, 铜离子的沉积电位出现明显的负移, 并且氧化峰面积显著减小, 说明PEG8000对铜的电沉积过程具有抑制作用。在上述镀液中继续加入SPS后, 循环伏安曲线中的氧化峰明显增加, 说明电极表面单质铜的沉积量增加, SPS能加速铜沉积, 与文献所报道的结果一致^[23]。随着偶氮类染料添加剂直接黄86的加入, 循环伏安曲线的剥离峰出现轻微降低且铜的沉积电位出现轻微负移, 说明直接黄86对铜的电沉积过程具有抑制作用, 但这种抑制效果远远小于PEG8000。直接黄86浓度继续增加对铜电沉积的抑制作用并没有出现明显增强。如图5(b)~(c)所示, 灿烂黄和活性嫩黄3G-P在对铜电沉积具有相似的抑制效果。根据3种偶氮类染料电化学行为和量子化学结果可知, 在电沉积过程中添加剂通过吸附行为阻碍镀液中铜离子向电极表面的迁移, 降低了电极表面铜的沉积速率。图6为三种偶氮类染料添加剂在相同浓度下的循环伏安曲线, 可以看出活性嫩黄3G-P对铜电沉积过程的抑制作用最强, 这与量子化学计算结果相吻合。





(c) 活性嫩黄 3G-P

图5 不同添加剂体系中的循环伏安曲线图

Fig.5 Cyclic voltammograms of different additive systems

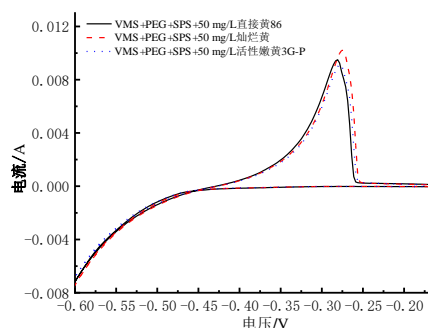


图6 三种添加剂在相同浓度下的循环伏安曲线

Fig.6 Cyclic voltammograms of three additives at the same concentration

4 偶氮类染料添加剂对通孔电沉积铜均匀性的影响研究

通孔结构在电沉积过程中由于受到几何形状的限制使通孔内外的对流环境和电场存在巨大差异。常规条件下通孔内部的电场主要分布在“孔

口”位置，同时较小的孔内面积使通孔内外的对流收到限制，镀液难以及时进入到孔内。在不含添加剂的镀液体系进行电沉积实验，很容易造成通孔上下表面的铜镀层厚度急剧增加但孔内铜沉积量很少的情况，因此需要引入添加剂对通孔内外电流重新进行分配，通过添加剂的吸附行为抑制通孔结构上下表面铜镀层的沉积但几乎不影响或者极小程度影响通孔内部铜离子的沉积，从而提高电镀通孔的均匀性。图7为不同添加剂体系中电沉积后通孔的金相图。测试板在不含添加剂的基础镀液中电镀后的通孔TP值仅为45.56%，在采用直接黄86、灿烂黄和活性嫩黄3G-P三种偶氮类染料作为电沉积铜添加剂后通孔TP值分别为73.60%、86.59%和92.03%，说明3种添加剂均能够提高电镀通孔的均匀性，且活性嫩黄3G-P添加剂对于通孔TP值提升最为显著。通过2和3节分析可知，在电沉积过程中，活性嫩黄3G-P电沉积过程中与电极表面的吸附作用最强，对

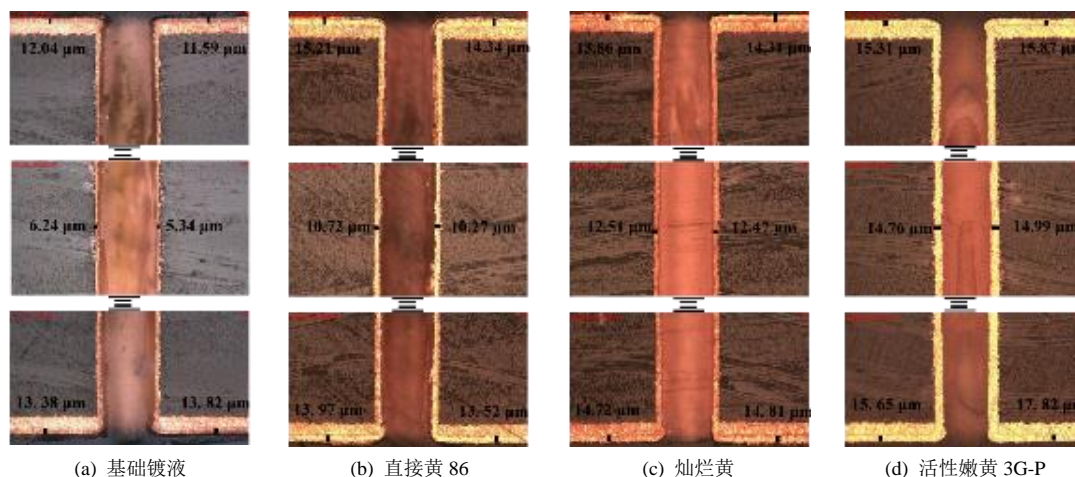


图7 不同添加剂体系中电沉积后通孔金相切片图

Fig.7 Metallographic cross-section images of plated-through holes after electrodeposition in different additive systems

铜电沉积具有一定的抑制效果,而孔口等对流强的区域,活性嫩黄3G-P等偶氮类染料添加剂能更快更多吸附在表面,阻碍镀液中铜离子在孔口等位置的还原过程,降低了表面铜的沉积速率,而孔中等区域对流强度弱,抑制作用弱,从而促进孔内外金属铜沉积均匀,提升通孔TP值。

5 偶氮类染料添加剂对电沉积铜镀层的影响研究

5.1 偶氮类染料添加剂对镀层晶体结构的影响

有机添加剂在电沉积过程中吸附在电极表面不仅会影响镀层表面的微观形貌,还会影响镀层的晶体结构。不同添加剂体系中电沉积铜镀层XRD图谱如图8所示,结果表明,所有镀层的XRD图谱均在 2θ 为 43.3° 、 50.4° 和 74.1° 的位置处具有明显的特征衍射峰,对应粉末衍射标准联合委员会(Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS)提供的面心立方晶体铜结构(JCPDS No. 04-0836)的(111)、(200)和(220)晶面^[24]。不同添加剂体系中获得镀层XRD图谱中衍射峰的位置没有改变,也没有新的衍射峰出现,说明镀层晶体结构没有发生改变,镀层的优势晶面仍为(111)晶面。从(111)晶面和(200)晶面的相对强度可以看出,添加剂的加入使(111)晶面的衍射峰强度增加,(200)晶面的衍射峰强度显著减弱。文献报道金属铜的耐腐蚀性能与其晶体结构密切相关^[21,25],由于原子在低指数晶面的排列方式比高指数晶面更密集,因此铜的(111)晶面具有能量低、密度高、抗腐蚀性能强的特征,因此3种偶氮类染料能够提高镀层的可靠性。

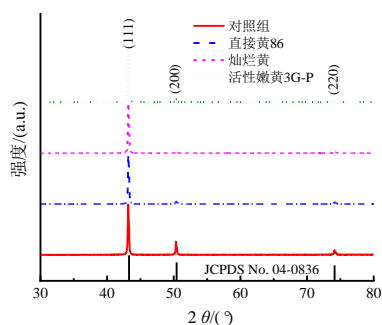


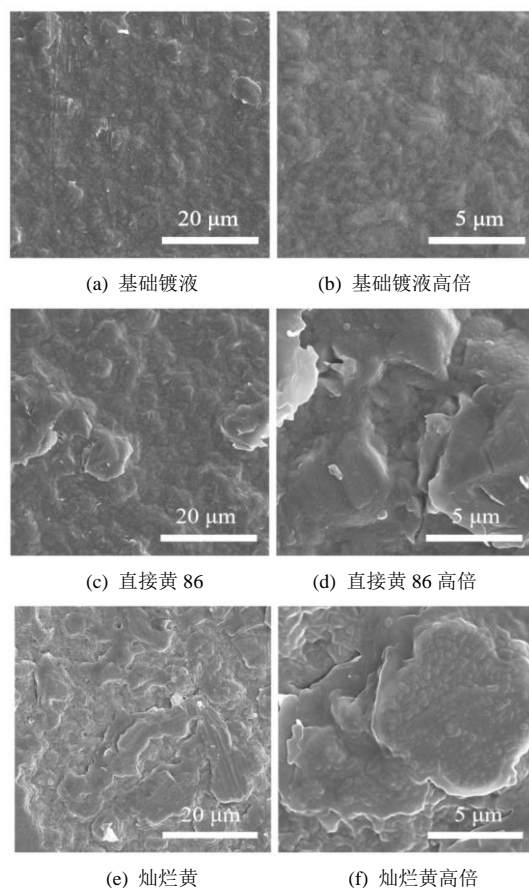
图 8 不同添加剂体系中电沉积镀层 XRD 图

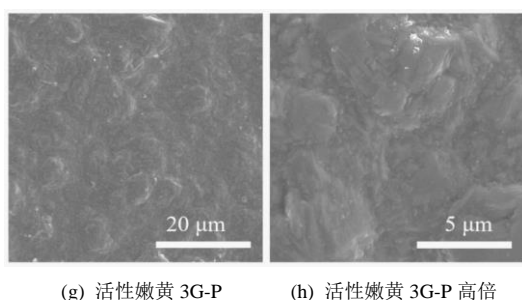
Fig.8 XRD patterns of electrodeposited coatings obtained from different additive systems

5.2 偶氮类染料添加剂对镀层表面形貌的影响

有机添加剂在电极表面的吸附行为可以改变电沉积过程中金属的成核和生长速率,从而影响镀

层的结晶颗粒尺寸、镀层均匀性和平整度。当结晶颗粒在紧密细致时,镀层表面平整光亮,但当颗粒较大时,镀层表面粗糙甚至可能出现裂纹。图9为不同添加剂体系镀液中进行电沉积实验得到的镀层SEM图。结果表明,在基础镀液中电镀得到的铜面并不平整,存在轻微的凸起、凹陷和粗颗粒铜等缺陷,如图9(a)、(b)所示。在基础镀液中加入直接黄86后得到的镀层表面出现少量不规则不均匀且轮廓清晰的块状结构,镀层表面的致密性和平整度都显著下降,如图9(c)、(d)所示。图9(e)、(f)为添加灿烂黄的镀液中得到的镀层SEM图,可以看出颗粒尺寸相对于基础镀液表现出极不均匀,镀层表面的平整度相对较差。在基础镀液中加入活性嫩黄3G-P后,得到的镀层铜颗粒变得细致均匀,镀层表面平整度提高。由上述2和3节研究表明,在电沉积过程中,直接黄86、灿烂黄和活性嫩黄3G-P三种偶氮类染料对铜电沉积具有一定的弱抑制效果,能够降低铜的电沉积速率,其中活性嫩黄3G-P分子中的苯环和与苯环相连的氮氮双键由于静电作用在铜层表面更易发生吸附作用,吸附层的阻碍作用有助于形成颗粒细致的镀层结构,如图9(g)、(h)所示,铜镀层表面均匀性显著提升。





(g) 活性嫩黄 3G-P

(h) 活性嫩黄 3G-P 高倍

图9 不同添加剂体系中电沉积铜镀层 SEM 图

Fig.9 SEM images of electrodeposited coatings obtained from different additive systems

电沉积铜镀层作为实现印制电路层间电气互连的金属导体，其表面粗糙度对高速数字信号传输的完整性具有决定性作用，因此需评估铜镀层的表面粗糙度。由于高速信号只在印制电路金属导体表面接近趋肤深度的范围内传输，高粗糙度表面会导致信号在传输过程中产生大量驻波和反射，破坏信号传输的完整性甚至造成信号传输中断^[26]。不同添

加剂体系中电沉积铜镀层3D粗糙度如图10所示，图中轮廓面算术平均高度 S_a 代表测试区域内所有轮廓波峰值和波谷值的算术平均值，其数值反映测试区域内的平均粗糙度；最大高度 S_z 代表测试区域内最大峰高与最大谷深的高度差值，其数值反映测试区域内的最大粗糙度^[27]。 S_a 和 S_z 数值越小说明镀层的均匀性和平整性越好。在基础镀液中电沉积得到的镀层 S_a 和 S_z 分别为0.49 μm和5.51 μm。由于加入直接黄86后得到的镀层表面具有少量不规则不均匀且轮廓清晰的块状结构，镀层 S_a 和 S_z 分别为0.58 μm和8.99 μm，粗糙度显著增加。灿烂黄作为添加剂得到的镀层相对于基础镀液平整度同样相对较差， S_a 和 S_z 分别为0.51 μm和5.97 μm。活性嫩黄3G-P作为添加剂得到的镀层表面凸起、凹陷和粗颗粒铜等缺陷得到明显改善， S_a 和 S_z 分别为0.39 μm和5.15 μm，镀层表面平整度提高。镀层3D粗糙度与SEM观察到的结果相吻合。因此，活性嫩黄3G-P作为添加剂可以提高电沉积铜镀层表面的均匀性^[28]。

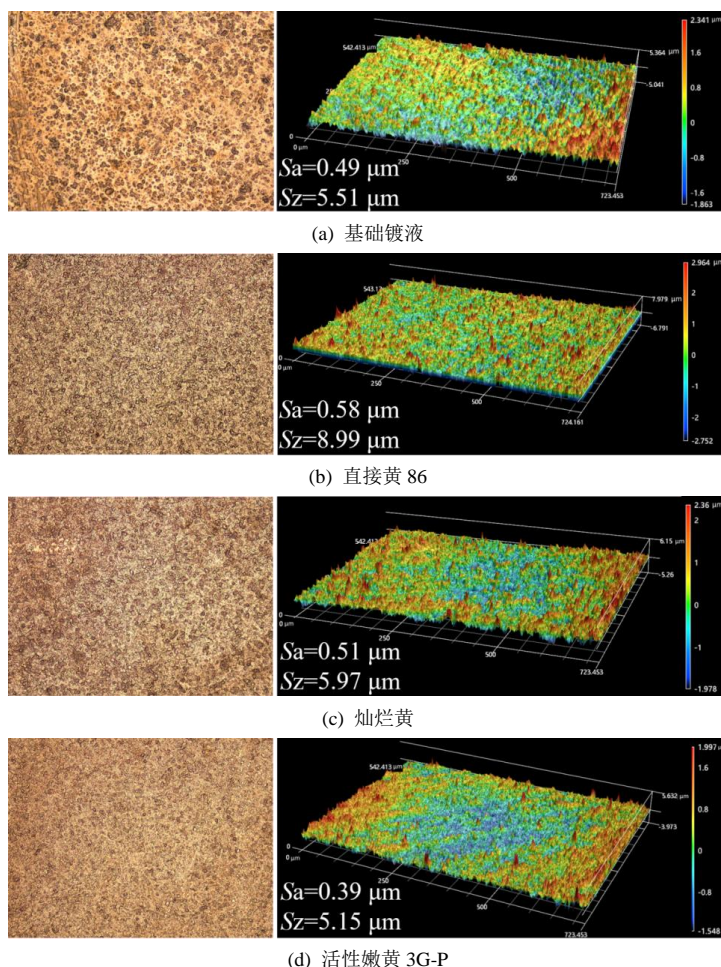


图10 不同添加剂体系中电沉积镀层 3D 图像和粗糙度

Fig.10 3D images and roughness of electrodeposited coatings obtained from different additive systems

6 结论

本文采用直接黄86、灿烂黄和活性嫩黄3G-P三种偶氮类染料作为电沉积铜的有机添加剂。采用电化学实验和量子化学计算研究了3种添加剂的化学性质及其在铜电沉积过程中的作用机制,通过哈林槽实验研究了3种添加剂对金属铜镀层性能及其对通孔电沉积铜填充效果的影响。

(1)通过量子化学计算得出直接黄86、灿烂黄和活性嫩黄3G-P三种偶氮类染料的前线轨道及其能量和表面静电势,活性嫩黄3G-P的 ΔE 值更低且分子表面静电势更高,在电沉积过程中与电极表面的吸附作用更强。循环伏安法研究表明3种添加剂在铜电沉积过程中均能够起到抑制作用且抑制作用随着添加剂浓度的增加而增强,但是抑制作用远小于PEG8000。

(2)电镀通孔实验验证了3种偶氮类染料均能够提高镀液的均匀性,活性嫩黄3G-P作为添加剂能够使厚径比为10的通孔TP值提升至92.03%。

(3)XRD表征结果表明3种添加剂的加入并未影响铜镀层晶型的择优取向,同时有利于提高镀层的耐腐蚀性和可靠性,SEM表征和粗糙度测试结果表明活性嫩黄3G-P能够使镀层铜颗粒变得细致均匀,提高镀层表面平整度,降低铜层表面粗糙度。

参考文献

- [1] Zhang Y, An M, Yang P, et al. Recent advances in electroplating of through-hole copper interconnection[J]. *Electrocatalysis*, 2021, 12(6): 619-627.
- [2] Huang B C, Yang C H, Lee C Y, et al. Effect of pulse-reverse plating on copper: Thermal mechanical properties and microstructure relationship[J]. *Microelectronics Reliability*, 2019, 96: 71-77.
- [3] Mariani E, Giurlani W, Bonechi M, et al. A systematic study of pulse and pulse reverse plating on acid copper bath for decorative and functional applications[J]. *Scientific Reports*, 2022, 12(1): 18175.
- [4] 王维仁, 伊洪坤. 一种阴极可移动的 PCB 电镀槽: 中国, 201220649045.8[P]. 2013-06-19.
- [5] 黄雪理. 一种 PCB 板加工用均匀电镀设备及方法: 中国, 202410076960.X[P]. 2024-04-16.
- [6] 窦泽坤, 赵新泽, 冯庆, 等. 一种用于 PCB 水平电镀工序中的喷淋装置: 中国, 201922424121.X[P]. 2020-11-03.
- [7] 易华东. 一种 PCB 图形电镀线高位喷淋装置: 中国, 201921307271.6[P]. 2020-04-28.
- [8] Wang C, Zhang J, Yang P, et al. Electrochemical behaviors of Janus Green B in through-hole copper electroplating: An insight by experiment and density functional theory calculation using Safranin T as a comparison[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 92: 356-364.
- [9] Lai Z, Wang S, Wang C, et al. A comparison of typical additives for copper electroplating based on theoretical computation[J]. *Computational Materials Science*, 2018, 147: 95-102.
- [10] Lai Z, Wang S, Wang C, et al. Computational analysis and experimental evidence of two typical levelers for acid copper electroplating[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 273: 318-326.
- [11] Dow W P, Li C C, Su Y C, et al. Microvia filling by copper electroplating using diazine black as a leveler[J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(24): 5894-5901.
- [12] Li Y B, Wang W, Li Y L. Adsorption behavior and related mechanism of Janus Green B during copper via-filling process[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, 156(4): D119.
- [13] Bulat F A, Toro-Labbé A, Brinck T, et al. Quantitative analysis of molecular surfaces: areas, volumes, electrostatic potentials and average local ionization energies[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2010, 16(11): 1679-1691.
- [14] Khan S, Nandi C K. Optimizing the underlying parameters for protein-nanoparticle interaction: advancement in theoretical simulation[J]. *Nanotechnology Reviews*, 2014, 3(4): 347-359.
- [15] Murray J S, Politzer P. The electrostatic potential: an overview[J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, 2011, 1(2): 153-163.
- [16] Fu R, Lu T, Chen F W. Comparing methods for predicting the reactive site of electrophilic substitution[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2014, 30(4): 628-639.
- [17] Lou Q, Li T, Yang M. Lattice Boltzmann simulations of rising bubble driven by buoyancy in a complex microchannel [J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67(23): 1-13.
- [18] Lu T, Chen F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [19] Moffat T P, Wheeler D, Josell D. Electrodeposition of