

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.01.012

## 一种新型小分子电镀铜整平剂的模拟研究

王旭\*, 李振, 冯龙龙, 仝少鹏, 李向阳, 王若又

(中联西北工程设计研究院有限公司, 陕西 西安 710077)

**摘要:** 以2,2'-二硫代二吡啶(2-PDS)和铜分别作为研究对象和研究基体,并以量子化学计算、分子动态模拟为理论模拟方法,通过模拟2-PDS与铜表面的相互作用和相互反应,得出2-PDS分子可以通过自身丰富的活性位点和较强的成键能力紧密地吸附在铜表面上以阻碍铜离子的沉积,这也表明了2-PDS分子是一种潜在的整平剂。

**关键词:** 量子化学计算;分子动态模拟;2,2'-二硫代二吡啶;整平剂

**中图分类号:** TQ153.14

**文献标识码:** A

## Simulation study on a novel small molecular leveler for copper electroplating

Wang Xu\*, Li Zhen, Feng Longlong, Tong Shaopeng, Li Xiangyang, Wang Ruoyou

(China United Northwest Institute for Engineering Design and Research Co., Ltd., Xi'an 710077, China)

**Abstract:** Taking 2,2'-dithiodipyridine (2-PDS) and copper as the research object and research matrix respectively, and taking quantum chemical calculations and molecular dynamics simulation as theoretical simulation methods, the interaction and mutual reaction between 2-PDS and the copper surface are simulated. It is concluded that the 2-PDS molecule can be closely adsorbed on the copper surface through its abundant active sites and strong bonding ability to hinder the deposition of copper ions. This also shows that the 2-PDS molecule is a potential leveler.

**Keywords:** quantum chemistry calculations; molecular dynamics simulation; 2,2'-dithiodipyridine; leveler

随着电气时代的发展,电子产品逐渐向着小型化、轻薄化、智能化、多功能化等方向发展<sup>[1]</sup>,这也极大刺激了表面处理电镀行业的发展。而有机添加剂,如加速剂、抑制剂、整平剂在电镀过程中扮演着不可或缺的角色,其选择在一定程度上决定着电镀产品质量的好坏<sup>[2]</sup>。目前,国内整平剂的种类大都属于大分子化合物以及自主合成的一种或多种有机物的混合物,其成本较高,污染环境,对水生生物具有较大的毒性。因此,本文将针对现有技术的不足,

对一种原料毒性和腐蚀性小、价格低廉、稳定性好且简单易得的小分子化合物的性能进行模拟研究,从而为其作为整平剂的理论猜想提供强有力的数据支撑。

本文选择了一种新型小分子化合物,即2,2'-二硫代二吡啶(2-PDS),对其进行了量子化学计算、分子动态模拟(MD模拟),以期从理论上证明该分子可作为一种电镀铜的潜在有效的整平剂,并与前期实验成果形成衔接<sup>[3-4]</sup>。

收稿日期: 2022-06-20

修回日期: 2022-07-07

\*通信作者: 王旭(1994—),女,硕士,工程师,email:847618095@qq.com

## 1 实验

### 1.1 主要试剂

浓硫酸(98%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), 2-PDS, 聚乙二醇(PEG-10000)、聚二硫二丙烷磺酸钠(>98% SPS)、五水硫酸铜( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )。所用溶液均用去离子水配制。

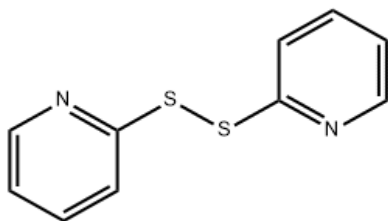


图1 2-PDS 分子结构式

Fig.1 Molecular structure of 2-PDS

### 1.2 量子化学计算

量子化学计算是一种理论计算方法,其被广泛用于探究分子与分子之间的相互作用和相互反应,以及分子的结构和性能及它们之间的关系等。本模拟实验拟采用量子化学计算(以 Gaussian 09W 软件,以 B3LYP/6311++G(d,p) 为基组)<sup>[5]</sup>对 2-PDS 分子的活性位点以及其与铜面的相互作用进行相关的分析,并以密度泛函理论(DFT)作为计算方法,从而得到优化后的 DTDP 分子几何结构,包括前沿分子轨道(LUMO、HOMO)以及电子云密度分布图。进而,通过理论计算最高占据分子轨道能量  $E_{\text{HOMO}}$ 、最低未占据分子轨道能量  $E_{\text{LUMO}}$ 、偶极矩  $\mu$  和能隙值  $\Delta E (\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})$  等相关参数。

### 1.3 分子动态模拟

MD 模拟方法被广泛应用于各个学科领域,是一种以原子水平的分子模型为研究对象,利用计算机来模拟分子的结构与行为,进而模拟出分子体系的各种物理性质与化学性质的方法。MD 模拟方法的模拟范围非局限于分子的静态结构,还包括分子的动态行为,如分子在表面的吸附行为等。本次模拟实验选择表面具有对称性,晶面具有低的低米勒指数(Miller index),且是最稳定、最丰富的 Cu(111) 铜面作为对象<sup>[6-7]</sup>,在模块 COMPASS 的力场下对 2-PDS 在 Cu(111) 表面的吸附行为进行了探究。其中,模拟盒规格为  $2.2 \text{ nm} \times 2.6 \text{ nm} \times 4.3 \text{ nm}$ ,模块型为 Accelrys Inc 的 Forcite 模块,整个模拟过程的温度为 298 K,模拟计算步长为 1 fs,模拟的总时间为

500 ps。

### 1.4 表面粗糙度检测

实验采用超景深三维显微镜对电镀后的测试板进行表面粗糙度检测。电镀溶液由 SPS、PEG-10000、2-PDS、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  以及去离子水配制而成<sup>[2-3]</sup>。首先,在显微镜下对电镀后的测试板放大 1000 倍进行聚焦、3D 模拟;其次,设定测量区域为所有区域,设置滤镜类型为高斯分布,选择  $S$ 、 $L$  分别为最小值( $2 \mu\text{m}$ )和最大值( $0.5 \text{ mm}$ ),勾选终端效果修正;最后,对测量数据进行分析。其中, $S$  是指在轮廓图表上将比设置的截止波长尺度要小的成分从图像中清除; $L$  则是指在轮廓图表上将比设置的截止波长尺度要大的成分从图像中清除。本检测选择的区域面积为  $74463.53 \mu\text{m}^2$ 。

## 2 结果与结论

### 2.1 量子化学计算结果

通过量子化学计算,2-PDS 的分子优化结构、前沿分子轨道的电子密度云分布和相关参数分别如图 2 和表 1 所示,HOMO 和 LUMO 分别指最高占据分子轨道和最低未占分子轨道。其中,灰色表征 H 原子,粉红色表征 C 原子,绿色表征 N 原子,黄色表征 S 原子。从图 2(b)和图 2(c)可以看出,电子云密度主要集中在 S 和 N 原子上,这也表明 2-PDS 分子中的杂原子可以通过提供自身的孤对电子给铜的未占据轨道而紧密地粘附在铜表面上。除此之外,从图 2(c)图中还可以看出吡啶环上也有电子云密度分布,这也表明了吡啶环以及 N 和 S 原子是 2-PDS 分子吸附在铜表面的活性位点<sup>[8]</sup>。

### 2.2 MD 模拟结果

通常情况下, $E_{\text{HOMO}}$  可表征有机分子提供电子能力的强弱,而  $E_{\text{LUMO}}$  可表征有机分子接受电子能力的强弱。一般来讲,如果有机物有着较高的  $E_{\text{HOMO}}$  值和较低的  $E_{\text{LUMO}}$  值,则表明该有机物在金属表面有强吸附能力,且  $\Delta E$  (能隙值) 的值越小,表明有机分子在金属表面的吸附能力越强<sup>[9-11]</sup>。另外,偶极矩  $\mu$  也是表征有机物在金属表面吸附能力大小的另一个重要指标。然而,目前在如何正确理解这一指标的问题上仍然存在争议。部分学者认为,低的  $\mu$  值更有利于有机物在金属表面的积累,从而导致有机分子在金属表面有强吸附能力<sup>[8,12-13]</sup>。由表 1 可知,2-PDS 分子的  $\mu$  值仅为  $0.2675 \text{ D}$  ( $1 \text{ D} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ ),该

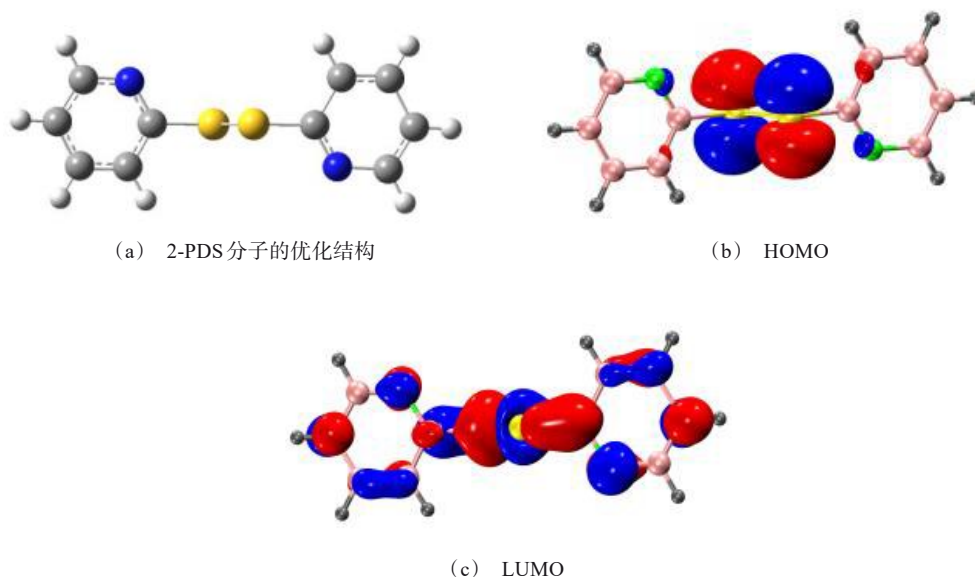


图2 2-PDS分子的优化结构和前沿分子轨道的电子云密度分布

Fig 2 Optimized structure of 2-PDS molecule and electron cloud density distribution of frontier molecular orbital

表1 2-PDS分子的量子化学计算参数结果

Tab.1 Quantum chemical relevant parameters of 2-PDS

分子名称	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$	$\mu/\text{D}$
2-PDS	-5.442	-2.313	3.129	0.2675

结果表明2-PDS分子易在铜表面吸附。此外,与已有的整平剂的 $\Delta E$ 值相比,如三环唑(TCA) $\Delta E$ 值为3.751 eV、4,6-二甲基-2-巯基嘧啶(DMP) $\Delta E$ 值为5.361 eV、3-巯基-1-丙烷磺酸钠(MPS) $\Delta E$ 值为3.374 eV等<sup>[14-17]</sup>,2-PDS分子的 $\Delta E$ 值(3.129 eV)更小,这也表明2-PDS的化学反应性较高,同时与铜面的相互作用较强,即在铜表面上也具有强的吸附能力。在电镀过程中,2-PDS吸附在覆铜板表面,形成一层保护膜,从而使得覆铜板表面铜的沉积过程受阻。本实验采用MD模拟方法对2-PDS分子在金属铜表面上的吸附行为进行了相关的模拟和分析,2-PDS分子吸附在铜表面上的平衡结构图如图3所示。从图3(a)可以看出,2-PDS几乎平行贴在铜表面,这表明2-PDS可以通过将自身吡啶环上的p电子和杂原子的孤对电子提供给金属铜而紧密地吸附在铜的表面上。此外,从图3(b)中可以明显地看到,吸附在铜表面的2-PDS分子结构覆盖了一定区域内的铜表面,即表明2-PDS分子的平行吸附模式

可以有效地减小镀液中的 $\text{Cu}^{2+}$ 与铜表面之间的接触面积,从而阻碍镀液中 $\text{Cu}^{2+}$ 在阴极上的沉积。这从理论上证明了2-PDS分子可以通过自身丰富的活性位点而吸附在铜表面,其可作为一种潜在新型小分子整平剂。为更直接地判断出2-PDS分子在铜表面上的吸附能力的大小,该模拟方法也对2-PDS分子与铜表面的相互作用能( $E_{\text{interact}}$ )进行了相关计算<sup>[8,16-18]</sup>,公式如式(1)所示。

$$E_{\text{interact}} = -E_{\text{binding}} = E_{\text{tot}} - (E_{\text{subs}} + E_{\text{inh}}) \quad (1)$$

其中, $E_{\text{tot}}$ 和 $E_{\text{subs}}$ 分别代表系统的总能量和铜晶体的能量, $E_{\text{inh}}$ 代表2-PDS的自由能, $E_{\text{binding}}$ 代表2-PDS分子与铜表面的结合能。

MD模拟计算结果表明,2-PDS分子与铜表面的结合能为352.46 kJ/mol,即表明2-PDS分子与铜表面具有较强的成键能力,其可以紧密地吸附在铜表面上形成一层吸附膜从而阻碍该区域的铜离子在阴极表面的沉积<sup>[19-20]</sup>。这也从理论上证实了2-PDS分子是一种潜在的有效镀铜整平剂。

### 2.3 表面粗糙度测试结果

表面粗糙度测试结果如图4以及表2所示。其中,图4(a)表示该测试板材表面铜箔的粗糙模拟图,图4(b)和图4(c)分别表示测试板在不含和含有适当2-PDS的电镀液中电镀1 h后的板面粗糙度模

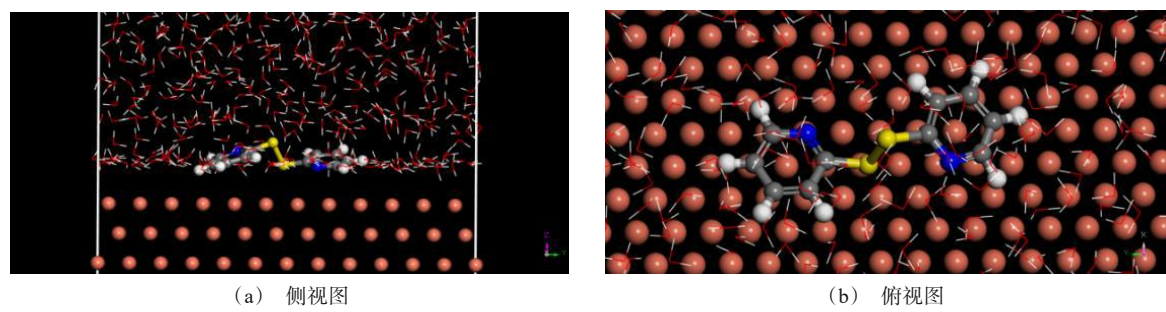


图 3 吸附在铜表面的 2-PDS 分子经优化后的平衡结构图

Fig.3 Equilibrium structure diagrams of 2-PDS molecules adsorbed on Cu(111) surface after optimization

拟图。从图 4(a)和表 2 可以得出,铜箔表面的算术平均粗糙度  $S_a$  为  $0.56\text{ }\mu\text{m}$ ,最大高度  $S_z$  为  $5.26\text{ }\mu\text{m}$ ,该结果表明铜箔表面的整体粗糙度较小。此外,当镀液中不含 2-PDS 时,测试板表面最大高度  $S_z$  达  $23.26\text{ }\mu\text{m}$ ,且算术平均粗糙度  $S_a$  高达  $3.84\text{ }\mu\text{m}$ ,这说明了整平剂是电镀液中不可缺少的一种添加剂。当添加了

合适浓度的 2-PDS 后,板面的最大高度  $S_z$  仅为  $2.91\text{ }\mu\text{m}$ ,且平均粗糙度  $S_a$  低至  $0.33\text{ }\mu\text{m}$ ,这证明了在合适的范围内,2-PDS 可以吸附在铜层表面抑制高电流密度区的铜沉积,进而降低铜层表面粗糙度并使其变得平整。

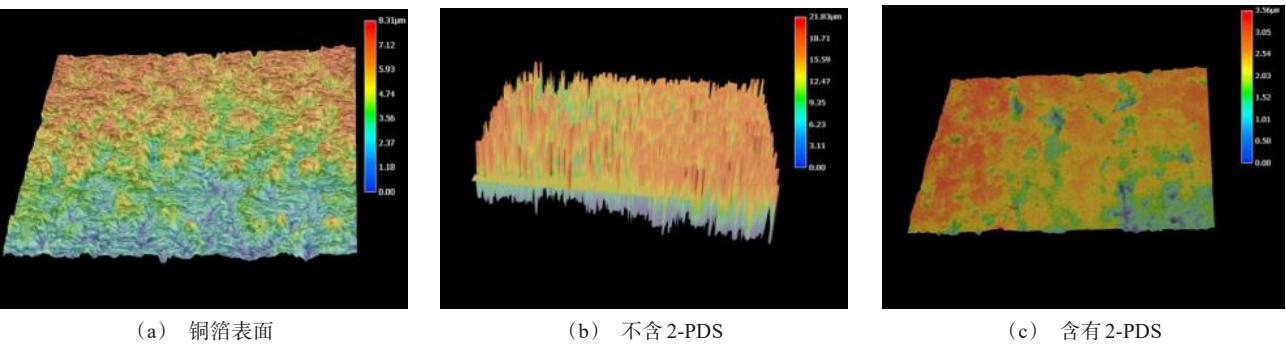


图 4 铜箔表面及不同镀液中电镀 1 h 后的镀层表面粗糙度模拟图

Fig.4 Simulation diagrams of surface roughness of copper foil surface and coating after electroplating for 1 h in different plating solutions

表 2 板面粗糙度 3D 模拟的相关计算参数

Tab.2 Relevant calculation parameters for 3D simulation of plate surface roughness

检测项目	$S_p$ (最大山高度)/ $\mu\text{m}$	$S_v$ (最大谷高度)/ $\mu\text{m}$	$S_z$ (最大高度)/ $\mu\text{m}$	$S_a$ (算术平均粗糙度)/ $\mu\text{m}$	$S_q$ (均方根粗糙度)/ $\mu\text{m}$
铜箔	2.56	2.70	5.26	0.56	0.70
不含 2-PDS	12.85	10.41	23.26	3.84	4.73
含 2-PDS	0.98	1.93	2.91	0.33	0.43

3 结论

通过对 2-PDS 进行量子化学计算和 MD 模拟,结果表明 2-PDS 分子含有 S、N、吡啶环等多种活性位点,其与铜的表面存在供体和受体关系,并与铜表

面有着较强的成键能力和结合能力,从而平贴在铜表面上形成一层紧密的吸附膜以减少铜离子和阴极表面接触面积达到阻碍铜离子在阴极表面的沉积的作用。因此,理论模拟研究表明,2-PDS 是一种潜在的新型小分子电镀铜整平剂。

## 参考文献

- [1] 肖宁. EPE系列镀铜抑制剂的填孔性能与作用机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- [2] 丁辛城, 彭代明, 陈梓侠, 等. 新型整平剂TS-L对铜电沉积的影响[J]. 电镀与涂饰, 2016, 35(11): 556-559.
- [3] 王旭, 张胜涛, 陈世金, 等. 印制电路板通孔电镀铜添加剂的优化[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(15): 780-785.
- [4] 王旭, 张胜涛, 陈世金, 等. 高深径比通孔电镀铜的添加剂优化[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(8): 461-468.
- [5] 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 Safranine T as a comparison[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 92: 356-364.
- [6] Qiang Y, Zhang S, Wang L. Understanding the adsorption and anticorrosive mechanism of DNA inhibitor for copper in sulfuric acid[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 492: 228-238.
- [7] Guo L, Dong W, Zhang S. Theoretical challenges in understanding the inhibition mechanism of copper corrosion in acid media in the presence of three triazole derivatives[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(79): 41956-41967.
- [8] Wang J, Qiang Y, Jiang L, et al. Excellent inhibition performance of low-toxicity dibenzylthiocarbamic acid zinc salt self-assembled nano-film for copper corrosion in sulfuric acid[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 271: 959-969.
- [9] Xu Y, Zhang S, Li W, et al. Experimental and theoretical investigations of some pyrazolo-pyrimidine derivatives as corrosion inhibitors on copper in sulfuric acid solution [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 459: 612-620.
- [10] Sudheer, Quraishi M A. Electrochemical and theoretical investigation of triazole derivatives on corrosion inhibition behavior of copper in hydrochloric acid medium[J]. *Corrosion Science*, 2013, 70: 161-169.
- [11] Tan B, Zhang S, Qiang Y, et al. A combined experimental and theoretical study of the inhibition effect of three disulfide-based flavouring agents for copper corrosion in 0.5 M sulfuric acid[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2018, 526: 268-280.
- [12] Li L, Zhang X, Lei J, et al. Adsorption and corrosion inhibition of osmanthus fragran leaves extract on carbon steel[J]. *Corrosion Science*, 2012, 63: 82-90.
- [13] Qiang Y, Guo L, Zhang S, et al. Synergistic effect of tartaric acid with 2,6-diaminopyridine on the corrosion inhibition of mild steel in 0.5 M HCl[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 33305-33316.
- [14] 赖志强. 高速电镀铜构建印制电路互连微孔的研究与应用[D]. 成都: 电子科技大学, 2020.
- [15] 廖超慧. 印制电路板电镀铜填盲孔整平剂的研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- [16] 唐明星. 印制电路板酸性电镀铜电镀添加剂的应用及其机理研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2018.
- [17] 周朝花. 印制电路板填孔电镀铜添加剂的研究[D]. 长沙: 长沙理工大学, 2019.
- [18] Wang D, Xiang B, Liang Y, et al. Corrosion control of copper in 3.5 wt.% NaCl solution by domperidone: Experimental and theoretical study[J]. *Corrosion Science*, 2014, 85: 77-86.
- [19] 方景礼. 电镀配合物——理论与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
- [20] Feng Z V, Li X, Gewirth A A. Inhibition due to the interaction of polyethylene glycol, chloride, and copper in plating baths: a surface-enhanced Raman study[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(35): 9415-9423.