

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.04.013

## 酸性镀铜整平剂的应用现状及展望

武锦辉<sup>1</sup>, 刘鑫宁<sup>2</sup>, 吴波<sup>1</sup>, 李宁<sup>1</sup>, 黎德育<sup>1\*</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 化工与化学学院, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2. 常州信升汽车部件有限公司, 江苏 常州 213127)

**摘要:** 随着制造技术向微小化、复杂化、高精度化方向发展, 电镀铜镀液中添加剂选择和使用变得更加重要。整平剂作为其中的关键组分, 对于实现高平整性镀层、通孔盲孔填充等至关重要。本文简要综述了酸性硫酸盐镀铜整平剂的作用原理, 并根据特征基团的不同, 对目前研究开发的整平剂进行了分类与总结。最后介绍了整平剂目前的应用现状, 并对添加剂未来研究方向和发展进行了展望。

**关键词:** 酸性镀铜; 整平剂; 染料; 非染料; 季铵盐; 无机化合物

**中图分类号:** TQ153.14

**文献标识码:** A

## Application status and prospect of acidic copper plating leveler

Wu Jinhui<sup>1</sup>, Liu Xinning<sup>2</sup>, Wu Bo<sup>1</sup>, Li Ning<sup>1</sup>, Li Deyu<sup>1\*</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Changzhou Xinsheng Automotive Component Co., Ltd., Changzhou 213127, China)

**Abstract:** With the development of manufacturing technology towards miniaturization, complexity, and high precision, the selection and use of additives in electroplating copper plating solutions become more important. As a key component, the leveler is very important for achieving high-level plating, through hole filling and blind hole filling, etc. This paper briefly reviews the action mechanism of acidic sulfate copper plating leveler. And according to the different characteristic groups, the leveling agents researched and developed at present are classified and summarized. Finally, the current application status of leveling agents is introduced, and the future research direction and development of additives are prospected.

**Keywords:** acid copper plating; leveler; dyes; non-dyes; quaternary ammonium salts; inorganic compounds

随着电子工业、信息产业的发展, 镀铜技术得到迅速的发展。酸性硫酸盐镀铜具有成分简单稳定、电流效率高、价格便宜等特点, 从最初的五金镀铜, 已经逐渐扩展至印刷电路板、芯片、电子封装等多个领域, 其镀液组分也不断改良升级。整平剂作为其中一项关键组分, 也在不断地发展中, 已经陆续开发

出多种不同类型整平剂, 并围绕其结构和功能展开了研究。本文简要论述了酸性镀铜整平剂的作用原理, 并就目前使用和研究的整平剂进行了归类和总结, 希望能为酸性镀铜整平剂的进一步研究和应用提供参考。

收稿日期: 2022-12-17

修回日期: 2023-02-09

作者简介: 武锦辉(1998—), 男, 硕士研究生, email: 21s125204@stu.hit.edu.cn

\*通信作者: 黎德育, email: lidayu@hit.edu.cn

## 1 整平剂及其作用原理

整平剂可被视为高强度的抑制剂,与其他添加剂的配合作用,可将基材表面上的细微的凹陷或划痕填平,使之光滑;也可在通孔、盲孔填充中增强自下而上填充,实现平坦化的表面,产生光亮的铜沉积物和光滑表面。

整平剂具有增大阴极极化、抑制沉积的作用,其作用机理可以解释为:在微观凹凸表面,相对更集中的电场及强对流扩散作用促使凸处比凹处更容易吸附整平剂,而使凸处受到强烈抑制作用,凹处由于整平剂扩散受限等原因而受抑制较弱,这种抑制差异导致微观凹处优先沉积,最终镀层趋于平整。

通常,我们使用的镀液体系中包含了抑制剂、氯离子、加速剂和整平剂4种组分(如PEG-CI-SPS-Leveler),其中抑制剂和整平剂都起到了抑制铜沉积的作用,这2种添加剂均主要吸附在微孔表面或

者侧壁,而在底部吸附较少。整平剂可以通过竞争吸附或离子对作用使表面的PEG和SPS置换或失活,来增强其抑制效果。如图1所示,整平剂分子可占据表面,绝大多数的活性位点或与抑制剂共同吸附在表面形成复合抑制作用<sup>[1]</sup>,整平剂浓度较高时,表面被整平剂完全覆盖,而当整平剂浓度较低时,表面被整平剂部分覆盖,这为抑制剂PEG的吸附留下空间,最终整平剂和PEG共同吸附于表面。此外,一些整平剂如聚乙烯亚胺(PEI)<sup>[2]</sup>和十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)<sup>[3]</sup>还具有使SPS加速剂失活的能力,它们通过亚胺阳离子与SPS尾部磺酸根阴离子基团发生离子配对,降低了SPS的活性,从而进一步增强了抑制效果。另外,值得强调的是,高整平或完全填充效果的实现,是镀液中各添加剂组分间协同和竞争作用的结果,而不是单组分添加剂作用的简单叠加。只有在特定的添加剂组合和优化的浓度下才能实现良好的效果。

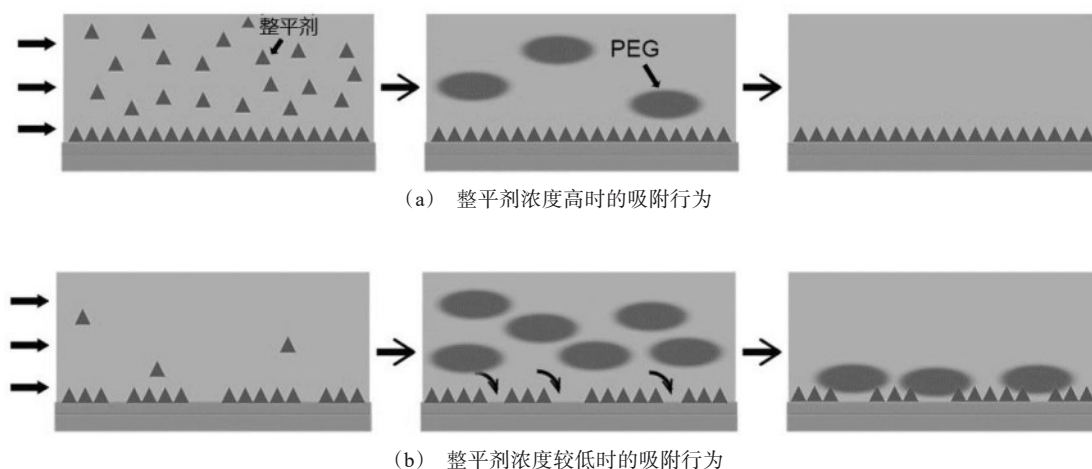


图1 PEG和整平剂共存时的表面吸附行为<sup>[1]</sup>

Fig.1 Adsorption behavior of the surface when PEG and leveler coexist

## 2 整平剂的种类

整平剂一般为含氮杂环化合物或者季铵盐化合物。其分子本身带正电荷,能够吸附在阴极表面,特别是在高电流密度区,起到抑制铜离子沉积的作用。与其他添加剂协同作用,细化晶粒,起到整平作用。

根据已有的研究,整平剂可大致分为染料型和非染料型两类。有机染料是酸铜电镀工艺中最早使

用的一类添加剂。染料型添加剂具有覆盖能力强、整平效果好等优势,但其高温易分解、允许电流密度小、易聚合沉积,对于大规模工业生产不利,同时还存在一些质量问题 and 环境污染问题,这限制了其进一步发展。基于此,近年来又开发出许多非染料型、性能稳定且环境友好的新型整平剂分子,可实现与染料型添加剂相媲美的整平效果。表1和表2展示了不同结构的整平剂分子。

表 1 染料型整平剂

Tab.1 Dye-type levelers

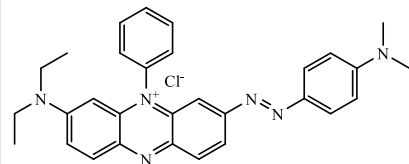
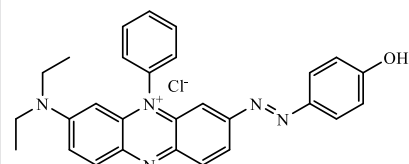
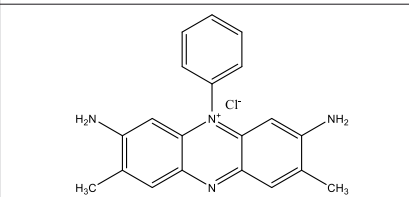
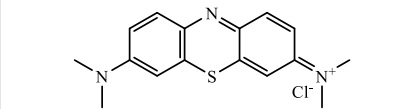
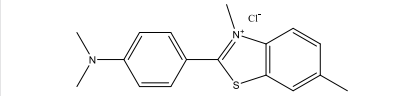
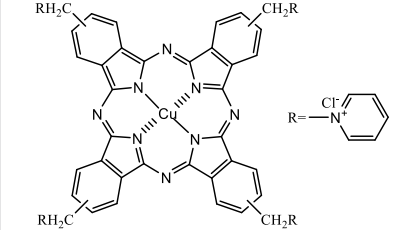
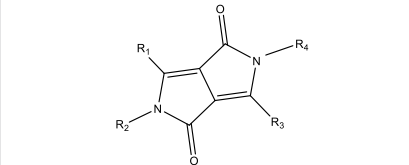
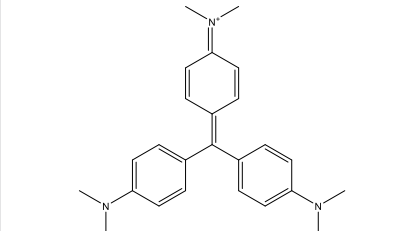
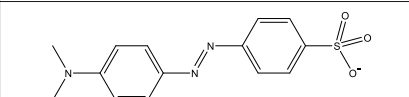
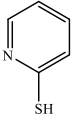
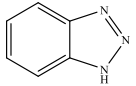
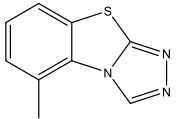
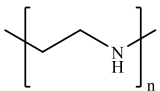
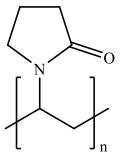
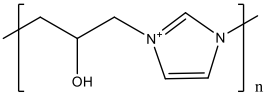
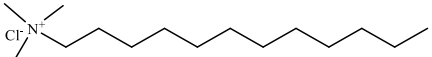
序号	染料类型	染料名称	结构式	参考文献/专利
1	吩嗪染料	健那绿 (JGB)		[4-6]
		二嗪黑 (DB)		[7]
		藏红 T		[8-9]
2	噻嗪染料	亚甲基蓝 (MB)		[10]
3	噻唑染料	硫黄素 T		[46]
4	酞菁染料	阿尔新蓝 (ABPV)		[12]
5	DPP类染料	二酮吡咯并吡咯染料		[13-16]
6	三苯甲烷染料	龙胆紫 (GVT)		[17]
7	偶氮染料	甲基橙		[18]

表2 非染料型整平剂  
Tab.2 Non-dye type levelers

序号	添加剂类型	添加剂名称	结构式	参考文献/专利
1	小分子含氮杂环化合物	2-巯基吡啶 (2-MP)		[26-27]
		苯并三氮唑 (BTA)		[25]
		三环唑 (TCA)		[24]
2	大分子含氮聚合物	聚乙烯亚胺 (PEI)		[2,33]
		聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)		[34]
		咪唑-环氧氯丙烷共聚物 (IMEP)		[37]
3	季铵盐表面活性剂	十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)		[3]

## 2.1 染料型整平剂

### 2.1.1 吩噻染料

吩噻类染料是一种常用的整平剂,其结构中的 $N^+$ 可作为活性位点,使其吸附于高电子密度区域,起到抑制沉积的作用。健那绿(JGB)是其中研究最多的一种添加剂,一定量的JGB的加入可以增大阴极极化,使晶粒细化,改善表面凹陷和针孔现象,降低表面粗糙度。JGB能够与聚乙二醇(PEG)和 $Cl^-$ 形成一种复合抑制剂,对铜的沉积产生协同抑制作用,并且该抑制作用与对流程度及氯离子浓度有关,强对流及高氯离子浓度有利于增强复合抑制剂的抑制作用<sup>[4]</sup>。另外,Lai Z等人<sup>[5]</sup>通过分子动力学模拟及恒电流实验发现JGB可以与加速剂MPS形成拮抗作用,在高电流密度下,JGB将取代MPS的反应位点,形成竞争吸附。Li Y B等人<sup>[6]</sup>对JGB在阴极表面的吸附行为进行了研究,JGB在通电条件下是

不稳定的,在较低的阴极极化电位下,其结构中的一 $N=N$ —发生断裂,被还原为更稳定的产物A。所产生的产物A可以稳定地吸附在阴极表面上,且在高过电位下仍可以稳定吸附。这种新物质才是镀铜过程中真正的整平剂,如图2所示。

二噻黑(Diazine Black, DB)也被用作整平剂,它的结构与JGB十分相似,区别在于其含有一个 $-OH$ 。二噻黑虽是JGB的衍生物,但两者电化学行为有所不同。与JGB表现出的增大极化作用相反,Dow W P等人<sup>[7]</sup>发现DB并不能增强PEG- $Cl^-$ 对铜沉积的抑制作用,并且在仅有氯离子存在时还表现出一定的去极化作用。DB的加入可以使结晶细致,表面平整,但是过量的DB将失去与其他添加剂的协同效应,使得表面粗糙。DB也会改变镀层的择优取向,铜镀层的择优取向由(111)变为(220)。

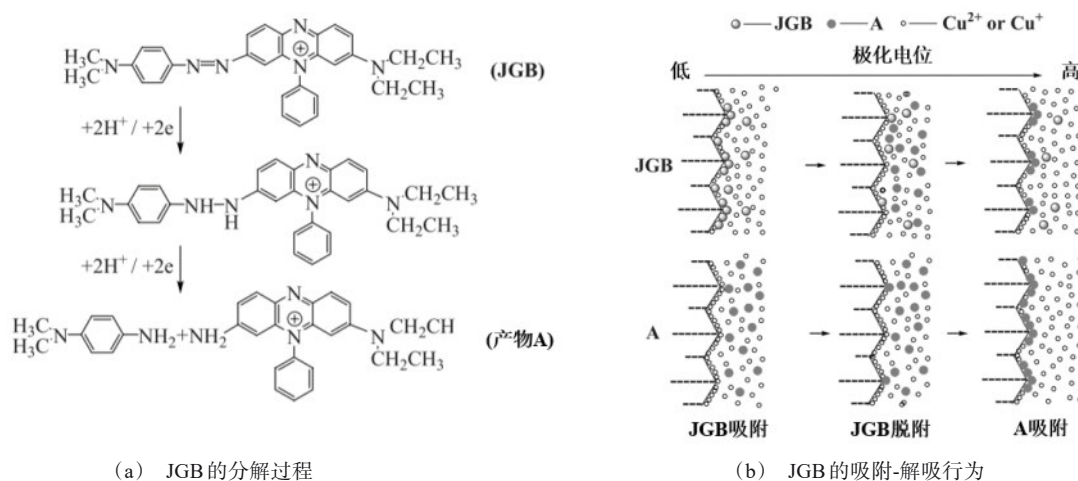
图 2 JGB 的分解过程及吸附-解吸行为<sup>[6]</sup>

Fig.2 Decomposition process and adsorption-desorption behavior of JGB

藏红(ST)具有与 JGB 分解副产物相似的结构,并且具有额外的 1 个氨基( $-\text{NH}_2$ )结构,可以更容易地与 PEG 中的氧原子通过氢键来实现相互作用,形成复合抑制效果<sup>[8]</sup>。Zhu H P 等人<sup>[9]</sup>对藏红分子结构进行了改性,将其结构中的甲基官能团用羟基来取代,并将改性后的藏红(mST)用作整平剂,结果发现,这种具有吩嗪羟基结构的 mST 可以实现更快速的盲孔填充。与传统的 PEG-JGB-SPS 相比,PEG-mST-SPS 所需的沉积时间减半,这种快速填充效果

来源于 mST 在微孔表面的强烈吸附作用,如图 3 所示,将 mST 添加到 PEG-SPS 电解质中将形成 PEG-mST 的复合抑制剂,这种复合抑制剂表现出高度依赖于对流的吸附能力,并且与 SPS 相比,mST-PEG 在表面上竞争吸附力要强得多,因此 mST-PEG 将占据微孔表面及侧壁的大部分位置,并在该处产生强烈的抑制作用,但其在微孔底部的竞争吸附力较差,底部受抑制较弱,由此可实现超快的填充速度及超薄的表面厚度。

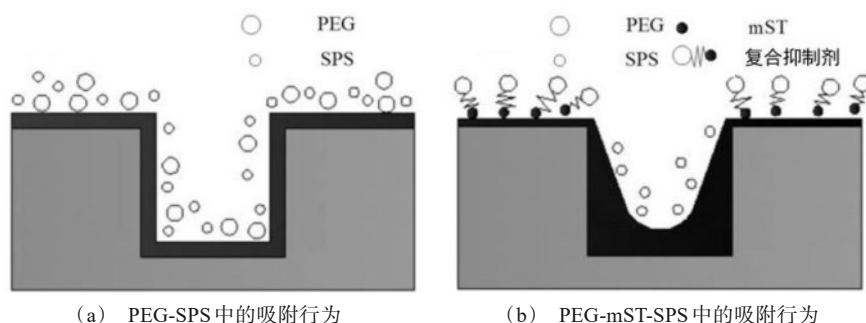
图 3 微孔内添加剂吸附行为示意图<sup>[9]</sup>

Fig.3 Schematic illustration of additives adsorption within the microvia

### 2.1.2 噻嗪染料

噻嗪染料是指含有 N 和 S 六元芳环(噻嗪环)的染料,其结构中具有的特征基团,可在电沉积过程中优先吸附从而影响铜沉积速率。Manu R 等人<sup>[10]</sup>研究了以亚甲基蓝(MB)为整平剂,实现高纵横比通孔填充。研究表明,亚甲基蓝可在较低浓度下实现出色的填充效果。而当 MB 浓度较

高时,由于其小分子结构及复杂的扩散行为,会失去与其他添加剂的协同作用,镀层表面出现凸起或团聚现象。因此,MB 适合作为低浓度的通孔填充添加剂。

### 2.1.3 酞菁染料

分子中含有四氮卟吩结构的染料也被报道用为整平剂<sup>[11]</sup>。Dow W P 等人<sup>[12]</sup>研究了阿尔新蓝



(ABPV)作为整平剂的微孔填充效果,研究发现ABPV可在低氯离子浓度下实现自下而上的填充。通常,在氯离子浓度较低时将无法维持PEG-Cl的高覆盖率,PEG-Cl的抑制作用不及SPS-Cl的加速作用,其抑制与加速协同作用消失,从而无法实现良好的自下而上填充。加入ABPV可以有效调节低氯离子浓度下PEG与SPS的竞争吸附,ABPV可以通过分子间相互作用来增强PEG在低氯离子浓度下与SPS的竞争吸附,进而恢复在低氯离子浓度下的填充性能。

#### 2.1.4 其他

还有一些其他染料被应用于电镀铜整平剂,目前染料型整平剂的开发仍主要以其结构中含有的季铵阳离子为主要依据来进行筛选与研究,并在此基础上进一步研究分子结构(或取代基)对整平能力的影响。Li J等人<sup>[13]</sup>设计并合成了一系列吡咯并吡咯二酮衍生物,均对铜沉积具有明显的抑制作用,其平面结构和氧原子可以增强吸附能力,微孔填充效率可达96.9%。Wang Z Y等人<sup>[17]</sup>将龙胆紫(GVT)作为整平剂用于通孔填充,通过原位FTIR等表征发现GVT可直接吸附在Cu表面,与SPS形成竞争吸附,

在 $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 下可达到97.6%的优异均镀能力。此外,还有甲基橙<sup>[18]</sup>、喹吖啶酮衍生物<sup>[19]</sup>、氯化硝基四唑蓝<sup>[20-21]</sup>等也被报道用于镀铜整平剂。

## 2.2 非染料型整平剂

### 2.2.1 小分子含氮杂环化合物

一些结构中含有杂原子(如N、S)、极性官能团(如巯基)和共轭双键等的小分子化合物,由于其官能团及独特的排列结构,在铜表面产生强的配位和吸附能力<sup>[22-23]</sup>,可应用于电镀铜整平剂。

Liao C等人<sup>[24]</sup>研究了三环唑(TCA)作为一种电镀铜微孔整平剂的效果,研究发现,TCA具有丰富的活性位点,其HOMO和LUMO主要分布在苯丙噻唑环和三唑环上。对TCA在Cu(111)表面的吸附进行了模拟,其结果如图4所示,TCA可以通过共轭结构以平面的形式吸附在铜表面,最大限度地扩大表面覆盖度,以实现更强的吸附,有效抑制铜的沉积,从而在较低浓度下即可实现很好的整平能力。随着TCA浓度的增大,对铜沉积的抑制作用增强。但当浓度过大时,会失去与其他添加剂的协同效应,镀层表面出现结块等现象。此外,与常用的JGB相比,TCA的填充效果和使用寿命更佳。

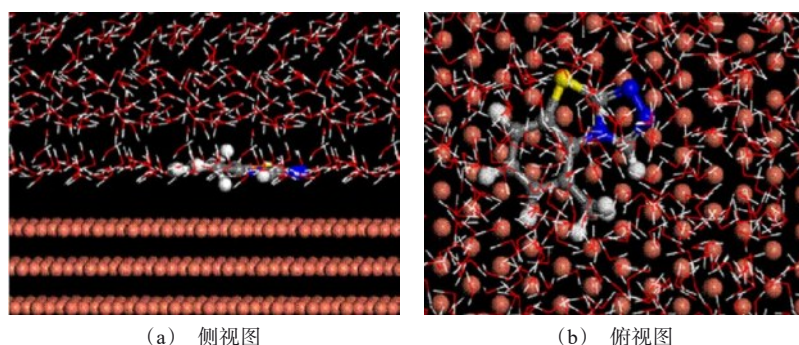


图4 三环唑(TCA)在Cu(111)表面吸附平衡构型<sup>[24]</sup>

Fig.4 Configurations for equilibrium adsorption of TCA on Cu (111) surface

Chang C等人<sup>[26]</sup>研究了2-巯基吡啶(2-MP)代替JGB作为整平剂,研究发现2-MP的作用机制与JGB基本相同,在电化学阻抗Nyquist图中观察到的环数量、形状相同,但是2-MP的半圆尺寸比JGB的大得多,说明2-MP对Cu沉积的抑制作用强于JGB。2-MP有更好的填充能力,表面铜膜厚度可降至 $10\text{ }\mu\text{m}$ ,并同时实现完全填充。当 $1\text{ mg/L}$  2-MP、 $1\text{ mg/L}$  SPS和 $200\text{ mg/L}$  EPE加入到基础液中时,可

以实现无氯离子情况下的填充。

Ren S等人<sup>[27]</sup>进一步研究了包含2-巯基吡啶在内的6种含不同官能团的氮杂环化合物,经过研究发现,2-MP、DPT、HMMP和AHMP对Cu沉积具有抑制作用,而2-MPD和MPC对Cu沉积没有抑制作用。此外,量子化学计算和分子动力学模拟已被应用于分析有机分子构型、电子结构以及添加剂分子与金属表面之间的相互作用,可用于研究整平剂分

子结构的有效活性位点。分子轨道和 Fukui 函数计算表明,  $-SH$  和  $=S$  官能团是氮杂环化合物吸附在 Cu 表面上最活跃的反应位点, 带有一  $-SH$  或  $=S$  官能团的氮杂环化合物可作为潜在的整平剂。

Wang X 等人<sup>[28]</sup> 同样研究了具有二硫键的 2,2'-二硫二吡啶(DTDP)作为整平剂的通孔填充效果, 通过量子化学计算和 MD 模拟, 发现 DTDP 分子中有大量的活性位点(如吡啶环、N 和 S 原子), 从而使 DTDP 具有强的铜表面吸附能力, 可增大阴极极化, 与其他添加剂协同作用, 在  $13 \times 10^{-6}$  的 DTDP 浓度下, 获得了平坦的铜表面和 91.3% 的填充率。

近年来, 多种不同结构的含氮或硫杂原子的小分子化合物不断被报道应用于镀铜整平剂, 如四唑衍生物<sup>[29]</sup>、5-氨基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇<sup>[30]</sup>等。小分子杂环化合物正成为新型整平剂开发的一个重要方向。

### 2.2.2 大分子含氮聚合物

长链高分子聚电解质在溶剂中可发生电离, 并

通过静电等相互作用来实现在固体表面的吸附<sup>[31-32]</sup>。因此, 一些含氮聚合物也被开发用于镀铜添加剂。

Kim S K 等人<sup>[2]</sup>研究了聚乙烯亚胺(PEI)对铜沉积动力学的影响, PEI 可以通过其带电亚胺基团与铜表面间的相互作用实现良好的吸附, 起到抑制沉积的作用, 此外, PEI 中的亚胺阳离子还会与 SPS 尾部阴离子基团发生离子对相互作用, 使吸附的 SPS 失活。使用一定浓度的 PEI 可以有效防止过度填充时凸块的产生, 而当 PEI 浓度过高时, 会导致 SPS 大量失活, 对自下而上填充产生不利影响。Hayase M 等人<sup>[33]</sup>也通过三步法策略利用 PEI 选择性失活加速剂实现了深孔填充。图 5 展示了使用不同浓度 PEI 及浸泡不同时间后 3 种不同尺寸微孔的铜填充效果。对比发现, PEI 对 SPS 的失活作用随着其浓度的增加和浸泡时间的延长而增强。通过调整 PEI 和 SPS 两者间的相互作用效果可实现良好的自下而上填充。

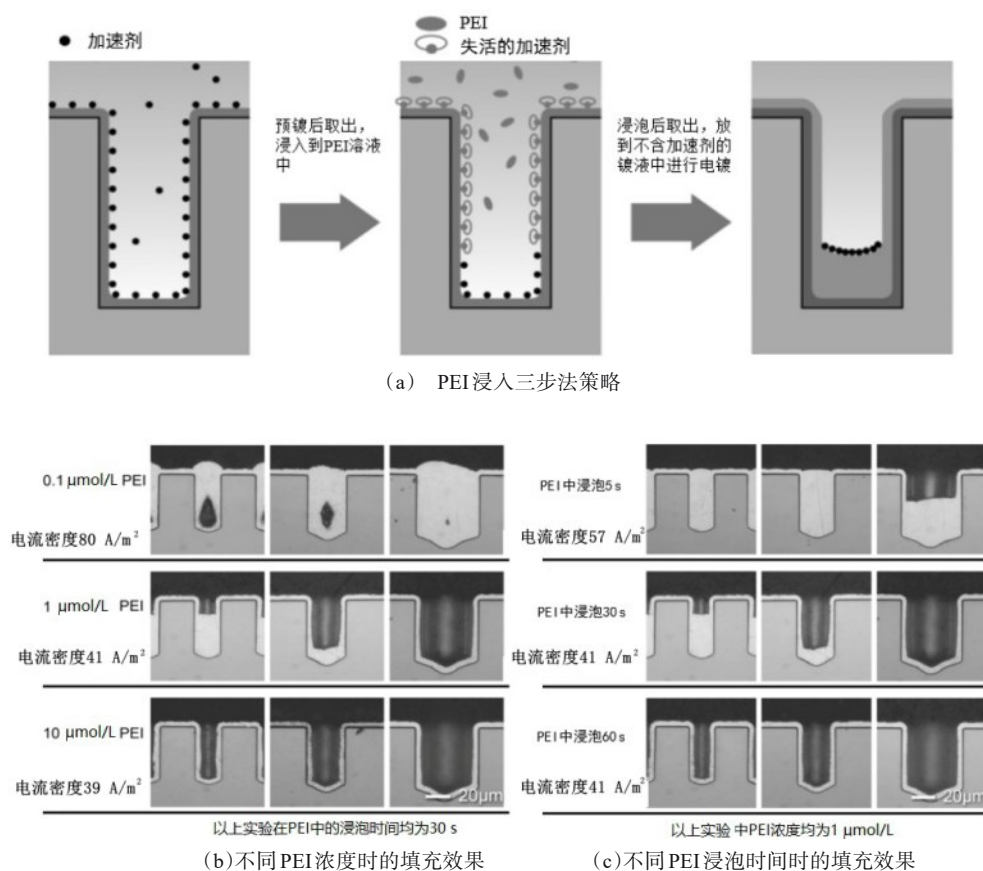


图 5 通过 PEI 选择性失活加速剂实现通孔填充<sup>[33]</sup>

Fig.5 The bottom-up superfilling via selective accelerator deactivation by PEI

Reid J D 等人<sup>[34]</sup>研究了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)的填充和整平效果,发现PVP可以有效减少超填充时的过度沉积,并且中等分子量(29000至55000)可以有效控制凸块的形成,在减少过填充方面表现较好,而较高分子量则可提高填充性能。

此外,还有很多其他聚合物也被开发为整平剂,如磺化二烯丙基二甲基溴化铵共聚物(SDDABC)<sup>[35]</sup>、咪唑-1,4-丁二醇二缩水甘油醚(BDGE)共聚物<sup>[36]</sup>和咪唑-环氧氯丙烷共聚物(IMEP)<sup>[37]</sup>。

### 2.2.3 季铵盐表面活性剂

季铵盐表面活性剂由于其具有表面富集等特性,可以吸附在阴极表面,形成半胶束势垒<sup>[38]</sup>,阻挡金属表面的活性位点,起到抑制沉积的作用,也常被用于整平剂。并且,目前很多研究表明季铵盐整平剂的结构将对其微孔填充性能有着十分重要的影响。

Wang A 等人<sup>[39]</sup>设计合成了3种含不同碳链的支链季铵表面活性剂,结果表明,不同烷基链长度的支链季铵分子具有不同程度的抑制铜沉积的能力,其抑制能力与其临界胶束浓度(CMC值)的顺序一致。CMC值与抑制铜电沉积的能力密切相关。

Meng Y 等人<sup>[40]</sup>的研究也证明了不同官能团结构对整平性能的影响。采用循环伏安溶出法(CVS)对比了3种不同侧链的苄基季铵化合物,即具有烷基侧链的苄基三甲基氯化铵(BTAC)、十四烷基二甲基苄基氯化铵(TDBAC)以及同时具有醚键、烷基和苯环的苄基氯铵(BZC)对铜沉积行为的影响。铜溶解峰在无添加剂时最大,加入 $200 \times 10^{-6}$  PEG和 $1 \times 10^{-6}$  SPS后铜溶解峰明显降低。分别加入 $3 \times 10^{-6}$  BTAC、 $3 \times 10^{-6}$  TDBAC和 $3 \times 10^{-6}$  BZC,进一步降低了铜溶解峰,说明3种整平剂的注入均能增强阴极的极化,抑制铜的沉积。但加入BTAC变化很小,其次是TDBAC,BZC的CVS溶出峰最小,即BZC的抑制作用最强。并且BZC存在时转速为100 r/min和1600 r/min下的循环伏安溶出峰面积差异最大,表明带有醚键、烷基和苯环侧链的BZC具有更好的整平性能。

Lee M H 等人<sup>[41]</sup>设计合成了3种分别含1、2、3个季铵阳离子的整平剂,对比发现,其对于铜沉积的抑制作用随季铵阳离子数量的增加而增加,并且含有3个季铵离子的整平剂与SPS中阴离子发生相互

作用,可实现更强的抑制效果。

Kim S K 等人<sup>[3]</sup>研究了阳离子表面活性剂十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)作为整平剂的效果,结果发现DTAC具有抑制铜沉积的效果,与聚乙烯亚胺(PEI)类似,DTAC也可以通过碳链端部的季铵阳离子与SPS尾部阴离子基团发生离子配对,导致SPS失活。DTAC的加入可以有效抑制过度填充时凸块的生成。

Lv J 等人<sup>[42]</sup>以可再生资源脂肪酸为原料,设计合成了一系列脂肪酸季铵盐表面活性剂(FAQS),均表现出抑制铜沉积的能力,并且它们的抑制能力与表面润湿性顺序一致。其中FAQS可稳定吸附在阴极表面,并且与其他添加剂协同作用,实现良好的通孔填充。并且其作为可再生资源,还具有易生物降解、环境友好、经济可行等优点。

### 2.2.4 无机整平剂

除有机整平剂外,近几年也有报道使用无机整平剂来实现微孔填充。Kim M J 等人<sup>[43]</sup>研究了用碘离子(I<sup>-</sup>)来实现自下而上填充铜,I<sup>-</sup>可以在表面形成Cu-I抑制层,并且减少SPS的吸附,有利于实现硅通孔(TSV)的无缺陷填充。但是Cu-I层不稳定,在填充过程中会不断分离和再生,这造成了额外的电子消耗,降低了填充效率。Sung M 等人<sup>[44]</sup>进一步研究了用溴离子(Br<sup>-</sup>)代替碘离子(I<sup>-</sup>),对比发现Br<sup>-</sup>形成了不受对流影响的更稳定的PEG-Br抑制层,在相同电流密度下,Br<sup>-</sup>的填充速率是I<sup>-</sup>的两倍。并且PEG-Br和SPS之间的竞争吸附与加速剂和Br<sup>-</sup>的浓度比及对流程度有关<sup>[45]</sup>,控制[SPS]/[Br<sup>-</sup>]最佳浓度比范围对于实现微孔自下而上填充十分重要。

## 3 整平剂的应用现状

如今酸性硫酸铜电镀技术已经成为高端电子器件制造及电子互连中广泛使用的核心工艺之一。该工艺现已在全球范围内用于先进的半导体制造,并已分支到多个工业应用中:大马士革铜金属化、硅通孔金属化、印刷线路板通孔盲孔填充,以及用于锂电池集电极的双面光滑铜箔。未来的电子制造将向精细化和高密度化发展,随着结构特征尺寸的减小,铜电解沉积和化学沉积都需要利用添加剂来进一步增强沉积特性。通常使用的添加剂主要基于PEG型(或类似功能聚醚)抑制剂与SPS促进剂之间的相互作用,但随着应用需求的提高,要求引入新的添加剂



组分整平剂来实现更高性能的电镀效果,整平剂日益成为了电镀体系中的关键组分。在通用五金电镀方面,整平剂的加入使表面微观不平处填平,从而获得高整平高光亮的镀层。在通孔电镀方面,整平剂组分与抑制剂和加速剂协同和竞争,调整孔内及孔边缘和表面的沉积速度,实现超级填充。而在电沉积铜箔方面,除了印刷线路板外,使用高整平的“两面光滑的铜箔”作为锂离子电池负极集流体,实现了更高的容量保持率。整平剂的功能及重要性在多方面的应用中日益凸显。另外,在商用方面,整平剂是商品化电镀添加剂中最为核心的组分。20 世纪 90 年代至今,国外各大添加剂生产商(安美特、大和等)推出“Ultra”、“210”等染料型添加剂用于通用五金电镀,通过 2 种或 3 种染料的配合使用,能够达到非常满意的整平效果,并在国内市场占有较大份额。此外,还有许多欧日美外资企业,如麦德美、JCU 株式会社、荏原-优吉莱特等,在电镀添加剂开发及其应用方面有着深入的研究,并在高端的电子封装领域处于行业领先地位。

#### 4 总结与展望

整平剂在电镀体系中起到了非常关键的作用,整平剂的合理使用可以使镀层表面达到非常好的平整度,获得均匀和光滑的镀层表面。整平剂与光亮剂共同作用,可以缩短获得光亮镀层的时间,并降低达到光亮外观所需的镀层厚度,可以代替繁重的机械抛光过程,减少表面处理工序,提高生产效率。本文总结了当前不同种类整平剂的研究及应用效果。传统的有机染料整平剂可实现优异的整平性能和填充性能,应用十分广泛,但其在工业生产中不可避免地存在环境污染等问题。相比之下,一些含氮杂环小分子和含季铵氮的合成分子,由于其杂原子(如 N、S)、官能团(如巯基等)和独特的结构排列(如共轭双键等),在铜表面具有强的配位和吸附能力,具有突出的抑制特性的同时对环境友好,易处理。未来,更加环保高效的非染料型整平剂具有更好的应用前景。

此外,在整平剂的研究开发方面,目前大多数的研究主要集中在现有商品化含氮化合物的筛选及其通孔填充效果的探究,较少关注研究整平剂结构(或取代基)对于整平能力的影响,化合物结构与电沉积性能之间的构效关系缺乏系统的研究。同时由于添

加剂在电镀铜中共同作用的复杂性,整平剂的界面吸附、界面反应等微观作用机理也有待深入地研究。预测未来整平剂的开发方向是:加强基础研究,结合电化学、原位谱学及量化计算等多种手段,在添加剂传质、吸脱附、中间体以及分子构型作用动态检测等方面深入研究,明确添加剂在界面的微观作用机理;探索整平剂分子构效关系,对添加剂分子结构与电沉积性能之间的关系进行系统研究;进行整平剂精细化分子设计,在明确构效关系的基础上有目的地设计合成新型添加剂组分。夯实这些基础研究工作,指导和开发出性能更加优秀的电镀添加剂。

#### 参考文献

- [1] Tomie M, Akita T, Irita M, et al. Transitional additive adsorption with co-addition of suppressor and leveler for copper TSV filling[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(8): 82513.
- [2] Kim S K, Josell D, Moffat T P. Electrodeposition of Cu in the PEI-PEG-Cl-SPS additive system: Reduction of overfill bump formation during superfilling[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(9): C616.
- [3] Kim S K, Josell D, Moffat T P. Cationic surfactants for the control of overfill bumps in Cu superfilling[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(12): C826-C833.
- [4] Dow W P, Huang H S, Yen M Y, et al. Influence of convection-dependent adsorption of additives on microvia filling by copper electroplating[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(6): C425-C434.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Dow W P, Li C C, Lin M W, et al. Copper fill of microvia using a thiol-modified Cu seed layer and various levelers[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156(8): D314.
- [9] Zhu H P, Zhu Q S, Zhang X, et al. Microvia filling by

- copper electroplating using a modified safranine T as a leveler[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(9): D645-D651.
- [10] Manu R, Jayakrishnan S. Effect of organic dye on copper metallization of high aspect ratio through hole for interconnect application[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2012, 135(2-3): 425-432.
- [11] Dow W P, Liu C W. Evaluating the filling performance of a copper plating formula using a simple galvanostat method[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(3): C190-C194.
- [12] Dow W P, Yen M Y, Liu C W, et al. Enhancement of filling performance of a copper plating formula at low chloride concentration[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(10): 3610-3619.
- [13] Li J, Xu J, Wang X, et al. Novel 2,5-bis(6-(trimethylammonium)hexyl)-3, 6-diaryl-1, 4-diketopyrrolo[3, 4-c]pyrrole pigments as levelers for efficient electroplating applications[J]. *Dyes and Pigments*, 2021, 186: 109064.
- [14] Xu J, Chen B, Lv J, et al. Aryl modification of diketopyrrolopyrrole-based quaternary ammonium salts and their applications in copper electrodeposition[J]. *Dyes and Pigments*, 2019, 170: 107559.
- [15] Wang K, Feng J, Xu J, et al. Engineering aromatic heterocycle strategy: Improving copper electrodeposition performance via tuning the bandgap of diketopyrrolopyrrole-based leveler[J]. *Tetrahedron*, 2020, 76(5): 130882.
- [16] Li J, Xu J, Wang X, et al. Diketopyrrolopyrrole-based supramolecular nano-leveler for the enhancement of conformal copper electrodeposition[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 569: 150982.
- [17] Wang Z Y, Jin L, Li G, et al. Electrochemical and in situ FTIR spectroscopic studies of gentian violet as a novel leveler in through-holes metallization for printed circuit board applications[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 410: 140018.
- [18] Xu J Y, Wang S X, Su Y Z, et al. Investigation of through-hole copper electroplating with methyl orange as a special leveler[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2022, 28(7): 2213033.
- [19] Wang X, Wang K, Xu J, et al. Quinacridone skeleton as a promising efficient leveler for smooth and conformal copper electrodeposition[J]. *Dyes and Pigments*, 2020, 181: 108594.
- [20] Dow W P, Chen H H, Yen M Y, et al. Through-hole filling by copper electroplating[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2008, 155(12): D750.
- [21] Wang C, Zhang J, Yang P, et al. Through-hole copper electroplating using nitrotetrazolium blue chloride as a leveler[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(3): D85-D88.
- [22] Tsai H C, Chang Y C, Wu P W. Rapid galvanostatic determination on levelers for superfilling in cu electroplating[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2010, 13(2): D7.
- [23] 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.
- [24] Liao C, Zhang S, Chen S, et al. The effect of tricyclazole as a novel leveler for filling electroplated copper microvias[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2018, 827: 151-159.
- [25] Leung T Y B, Kang M, Corry B F, et al. Benzotriazole as an additive for copper electrodeposition: Influence of triazole ring substitution[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(9): 3326-3337.
- [26] Chang C, Lu X, Lei Z, et al. 2-Mercaptopyridine as a new leveler for bottom-up filling of micro-vias in copper electroplating[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 208: 33-38.
- [27] Ren S, Lei Z, Wang Z. Investigation of nitrogen heterocyclic compounds as levelers for electroplating Cu filling by electrochemical method and quantum chemical calculation[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(10): D509-D514.
- [28] Wang X, Zhang S, Chen S, et al. Effects of 2,2-dithiodipyridine as a leveler for through-holes filling by copper electroplating[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(13): D660-D668.
- [29] Lei Z, Chen L, Wang W, et al. Tetrazole derived levelers for filling electroplated Cu microvias: Electrochemical behaviors and quantum calculations[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 178: 546-554.
- [30] Zhou M, Meng Y, Ling J, et al. 5-Amino-1,3,4-thiadiazole-2-thiol as a new leveler for blind holes copper electroplating: Theoretical calculation and electrochemical studies[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 606: 154871.
- [31] Mészáros R, Thompson L, Bos M, et al. Adsorption and electrokinetic properties of polyethylenimine on silica surfaces[J]. *Langmuir*, 2002, 18(16): 6164-6169.
- [32] Balzer C, Jiang J, Marson R L, et al. Nonelectrostatic adsorption of polyelectrolytes and mediated interactions be-

- tween solid surfaces[J]. *Langmuir*, 2021, 37(18): 5483-5493.
- [33] Hayase M, Nagao M. Copper deep via filling with selective accelerator deactivation by polyethyleneimine[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(12): D3216-D3220.
- [34] Reid J D, Zhou J. Impact of leveler molecular weight and concentration on damascene copper electroplating [J]. *ECS Transactions*, 2007, 2(6): 77-92.
- [35] Dinh V Q, Kondo K, Hoang V H, et al. Communication-bottom-up TSV filling using sulfonated diallyl dimethyl ammonium bromide copolymer as a leveler[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(12): D505-D507.
- [36] Hai N T M, Furrer J, Barletta E, et al. Copolymers of imidazole and 1,4-butanediol diglycidyl ether as an efficient suppressor additive for copper electroplating[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(9): D381-D387.
- [37] Simona F, Hai N T M, Brockmann P, et al. From structure to function: Characterization of Cu(I) adducts in leveler additives by DFT calculations[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2011, 2(24): 3081-3084.
- [38] Atkin R, Craig V S J, Wanless E J, et al. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2003, 103(3): 219-304.
- [39] Wang A, Chen B, Fang L, et al. Influence of branched quaternary ammonium surfactant molecules as levelers for copper electroplating from acidic sulfate bath[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 108: 698-706.
- [40] Meng Y, Zhou M, Huang W, et al. Benzyl-containing quaternary ammonium salt as a new leveler for microvia copper electroplating[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 429: 141013.
- [41] Lee M H, Lee Y, Kim J A, et al. Quaternary ammonium-based levelers for high-speed microvia filling via Cu electrodeposition[J]. *Electrochimica Acta*, 2022, 419: 140389.
- [42] Lv J, Zhao X, Jie X, et al. Fatty acid quaternary ammonium surfactants based on renewable resources as a leveler for copper electroplating[J]. *ChemElectroChem*, 2019, 6 (13): 3254-3263.
- [43] Kim M J, Kim H C, Kim J J. The Influences of iodide ion on Cu electrodeposition and TSV filling[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2016, 163(8): D434-D441.
- [44] Sung M, Yoon Y, Hong J, et al. Bromide ion as a leveler for high-speed TSV filling[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(13): D546-D550.
- [45] Lee M H, Kim M J, Kim J J. Competitive adsorption between bromide ions and bis(3-sulfopropyl)-disulfide for Cu microvia filling[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 370: 137707.
- [46] Sone T, Wachi H K. Kupferplattierungsverfahren: Germany, DE60022480T2[P]. 2006-03-16.