

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.05.013

新型整平剂对电镀铜填通孔的影响及机制探究

许昕莹, 肖树城, 张路路, 丁胜涛, 肖宁*

(北京化工大学 化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 针对目前国内电子电镀专用化学品瓶颈问题, 合成了一种由含氮杂环与含氧碳链组成的新型整平剂分子 SC-21。通过哈林槽实验、循环伏安法 (CV)、计时电位法 (CP & CPR) 和电化学交流阻抗谱 (EIS) 对比, 研究了常见整平剂健那绿 (JGB)、聚乙烯亚胺烷基盐 (PN) 与新型整平剂 SC-21 在电镀铜填充通孔过程中的作用差异。结果表明: 以一定浓度 SC-21 为整平剂时可出现“蝴蝶填充”现象, 进而实现对深径比 2:1 通孔的无空洞填充; 与 JGB 和 PN 相比, 此浓度下的 SC-21 在较宽的电流密度范围内具有动态吸附行为, 可产生“负微分电阻效应”, 使得通孔内呈现与“蝴蝶填充”形状相匹配的沉铜速率梯度, 最终实现对通孔的无空洞填充。

关键词: 通孔填充; 整平剂; 蝴蝶技术; 变电流计时电位法; 负微分电阻效应

中图分类号: TQ153.1 **文献标识码:** A

Influence and mechanism of new leveler on through hole filling by copper electroplating

Xu Xinying, Xiao Shucheng, Zhang Lulu, Ding Shengtao, Xiao Ning*

(School of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology,
Beijing 100029, China)

Abstract: To solve the bottlenecks of the specialized chemicals for electronic electroplating in domestic, a new leveler named SC-21 was synthesized. It consisted of a nitrogen-containing heterocycle and an oxygen-containing carbon chain. In this paper, the different performances between the common leveler of Janus Green B (JGB), polyethyleneimine alkyl salt (PN) and the new leveler SC-21 were studied by copper plating in haring cell, cyclic voltammetry (CV), chronopotentiometry (CP & CPR), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The results indicate that the copper deposition mode of “butterfly filling” can be achieved using a certain concentration of SC-21 as the leveler. Finally, the through holes with the depth to ratio of 2:1 can be completely filled without void. Compared with JGB and PN, SC-21 at this concentration showed a dynamic adsorption behavior in a wide range of current density, which resulted in the appearance of “negative differential resistance effect” (NDR effect). The NDR effect can lead to the velocity gradients of copper deposition in the through hole, which finally resulted in the void-free filling of through holes.

Keywords: through hole filling; leveler; butterfly technology; chronopotentiometry with current ramp; negative differential resistance effect

收稿日期: 2023-10-07

修回日期: 2023-12-14

作者简介: 许昕莹(1997—), 女, 硕士研究生, email: 2021200172@mail.buct.edu.cn

*通信作者: 肖宁, email: xiaoning@mail.buct.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21902010)

随着电子封装行业对印制电路板的导通性能、机械性能提出更高的要求,以铜电沉积填充通孔取代导电树脂填充已成为一种趋势^[1]。在电镀铜填充通孔过程中,为了改变通孔内部的一次电流分布,使得通孔中心的铜沉积速率比通孔孔口的沉积速率更快,形成类似蝴蝶翅膀形状的填充横截面,即所谓的蝴蝶技术,就需要在镀液中添加3类有机添加剂,分别为加速剂、抑制剂和整平剂^[1-5]。一般来说,整平剂是带正电的季胺化合物或含氮杂环化合物,其以氮原子为中心吸附在高电流密度区以抑制铜的沉积。例如,四硝基四氮唑蓝(TNBT)和四硝基蓝氯化物(NTBC)是过去相关研究中的热门整平剂,两者可以在低电流密度下实现对通孔的无空洞填充^[6-7]。此外,王冲等^[8]将电镀实验和分子模拟相结合,证明使用噻唑啉基二硫代丙烷磺酸钠(SH110)作为单一添加剂可以实现通孔无空洞填充。到目前为止,见诸报道的适用于通孔镀铜的整平剂较少,且对其填充通孔的作用机制尚无定论。基于此,本文首先设计合成了一种由含氮杂环和含氧碳链组成的新型整平剂分子SC-21,然后通过电镀铜填充通孔实验揭示SC-21的填充能力,并通过一系列电化学测试阐述SC-21的填充机制。

1 实验

1.1 主要试剂

五水合硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, AR),浓硫酸(质量分数98%,AR),浓盐酸(质量分数36%,AR),EO-PO-EO三嵌段聚合物(L64,AR),聚二硫二丙烷磺酸钠(PS,AR),健那绿(JGB,AR)、聚乙烯亚胺烷基盐(PN,AR)、由含氮杂环和含氧碳链组成的整平剂(SC-21)。

1.2 通孔填充实验

电镀铜填充通孔实验使用标准的1.5 L哈林槽。阳极为磷铜板(磷元素含量为0.040%~0.065%),阴极为 $5\text{ cm} \times 5\text{ cm}$ 的通孔板(双面有效待镀面积为 0.5 dm^2),其上通孔孔径 $100\text{ }\mu\text{m}$,孔深 $200\text{ }\mu\text{m}$ 。镀液强制对流方式选择阴极移动,阴极待镀试片圆周运动的转速是 15 r/min 。施镀电流控制为阶梯电流:第一阶段的电流密度为 0.25 A/dm^2 ,施镀 3.5 h ;第二阶段的电流密度为 3.00 A/dm^2 ,施镀 0.5 h (含有 30 mg/L SC-21镀液的通孔填充实验无第二阶段施镀)。电镀铜填充通孔的镀液由基础镀液和添加剂组

成。基础镀液(VMS): $250\text{ g/L CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $50\text{ g/L H}_2\text{SO}_4$ 和 60 mg/L Cl^- ;添加剂: 6 mg/L SPS , 100 mg/L L64 以及一定浓度的整平剂。实验温度均为 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 。

1.3 电化学测试

本文中电化学测试使用上海辰华CHI720E和CHI660E电化学工作站完成。使用汞-硫酸亚汞电极(SMSE,下述电极电位均相对于SMSE)作为参比电极,选用规格为 $10\text{ mm} \times 10\text{ mm} \times 0.1\text{ mm}$ 的铂片作为对电极。

1.3.1 计时电位法

选用CHI660E工作站,以Gamry旋转圆盘铂电极(Pt-RDE)为工作电极,铂盘直径为 5 mm 。测试前,先将Pt-RDE浸泡在基础镀液中,在 1.0 A/dm^2 的电流密度下施镀 300 s ,制备得到铜旋转圆盘电极(Cu-RDE)。计时电位法测试液由VMS和添加剂组成。添加剂: 6 mg/L SPS , 100 mg/L L64 以及 30 mg/L 的整平剂。

1.3.2 循环伏安法

循环伏安测试:CHI660E + Pt-RDE,电位扫描区间 $-0.8\text{ V} \sim 0.8\text{ V}$,扫描速率 5 mV/s ,测试液由基础镀液和添加剂组成。添加剂: 6 mg/L SPS , 100 mg/L L64 以及 $0 \sim 50\text{ mg/L}$ 的整平剂。中间产物 Cu^+ 检测:CHI720E + 旋转环盘电极(RRDE),Pt盘直径为 5.61 mm ,Pt环内径为 6.25 mm ,Pt环外径为 7.92 mm ,环电极收集系数为37%。电位扫描区间为 $-0.8\text{ V} \sim 0.8\text{ V}$,扫描速率为 5 mV/s ,环电极电位固定在 0.2 V 。测试液由VMS和添加剂组成,添加剂为 6 mg/L SPS , 100 mg/L L64 以及 30 mg/L 的整平剂。上述两种循环伏安测试的工作电极转速均为 1000 r/min 。

1.3.3 交流阻抗法

选用CHI660E工作站,测试条件设置:初始电位分别为 -0.4 V 、 -0.6 V 和 -0.8 V ,频率范围为 $10^{-1} \sim 10^5\text{ Hz}$,振幅 5 mV 。测试液由VMS和添加剂组成。添加剂: 6 mg/L SPS , 100 mg/L L64 以及 30 mg/L 的整平剂。

2 结果与讨论

2.1 整平剂对电镀铜填充通孔的影响

分别以JGB、PN和SC-21为整平剂,对通孔板进行电镀铜填充实验,其结果如图1所示。从图1可

以看出,整平剂类型及其使用浓度均可显著影响其电镀铜填充通孔的结果。以JGB为整平剂,当其浓度从5 mg/L逐渐增大至30 mg/L时,通孔中心位置一直存在空洞;当其浓度增大至50 mg/L时,孔口的凹陷增大至与通孔中心处空洞相连,进而形成贯通孔,说明以JGB为整平剂时并未出现“蝶形沉积”。此外,还可以看出,随着JGB浓度的逐渐增加,孔内沉铜量逐渐降低,具体表现为孔口处的凹陷逐渐变大。这说明随着JGB浓度的增加,其与SPS在孔口的竞争吸附中占据优势地位,对孔口位置铜沉积的抑制作用越来越强。当JGB浓度增加至50 mg/L时,JGB分子不再集中吸附在孔口,而是在孔中心也发生了明显的吸附,且吸附量显著增加,从而取代吸

附在孔中心的加速剂分子SPS,进而显著抑制孔中心铜的生长,导致孔内空洞发展成为贯通孔。换言之,高浓度的JGB打破了SPS在孔口与孔中心处的浓度分布梯度,从而导致孔口与孔中心处沉铜速率几乎一致,最终形成贯通孔。此外,还可以观察到以JGB为整平剂时,通孔内两端沉铜十分对称,这可能与JGB分子带正电荷有关。与JGB相比,以PN为整平剂时,其面铜相对较厚,孔内沉铜量更低,且孔口处沉铜量明显高于孔中心处的沉铜量。这说明PN的整平能力弱于JGB,最终势必会导致在通孔中心出现一个较大的空洞,见图1中PN所有浓度下通孔的切片结果。此外,随着PN浓度的增加,其通孔的填充状况几乎没有发生任何改变。

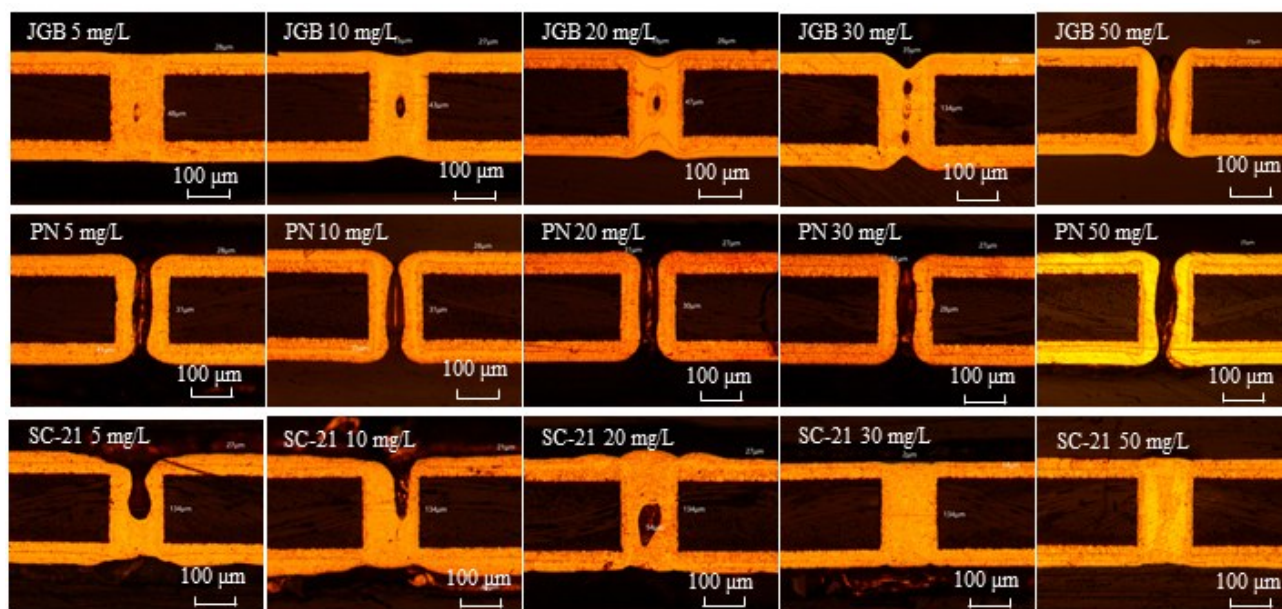


图1 不同整平剂浓度下电镀后通孔横截面的金相切片图(100×)

Fig.1 Metallographic cross-sections images (100×) of through holes after plating with solutions containing different concentrations of target levelers

与JGB与PN不同,当以30 mg/L或50 mg/L的SC-21为整平剂时,可以实现对通孔的完美填充。但当其浓度低于30 mg/L时,其填充通孔的效果较差,主要表现为通孔内两端沉铜量差异较大,且面铜厚度十分不均匀。因为电镀铜填充通孔的本质是通过添加剂调整通孔内外的二次电流密度分布,从而实现低电流密度区铜的快速沉积,进而实现对通孔的完美填充。具体地,在孔内与孔外的铜层表面上,加速剂、抑制剂与整平剂之间的竞争吸附要达到差异化动态平衡,从而最终实现孔内沉铜速度由中心

向两端的递减式分布,如图2所示。由图2可以看出,随着电镀时间的延长,孔中心快速沉铜的积累优势越发明显,即孔中心处沉铜量显著高于孔口处的沉铜量。当电镀时间达到180 min时,通孔中心处实现“搭桥”,即出现了所谓的“蝶形填充”^[9]。继续延长电镀时间至210 min,即可实现对通孔的完美填充。要实现“蝶形填充”,加速剂、抑制剂和整平剂分子在通孔内外的竞争吸附要达到一个动态的吸附平衡。具体而言,在孔中心处的低电流密度区,需要加速剂分子在竞争吸附中占据优势,才能加速此处铜

沉积;而在孔口处的高电流密度区需要抑制铜沉积,最终形成添加剂吸附的动态平衡。此动态平衡导致孔内形成与“蝶形填充”匹配的沉铜速度梯度。在通孔填充过程中,若整平剂分子的吸附与抑制能力太强,以至于其不仅在孔口处与加速剂的竞争吸附占据优势,其在孔中心处的吸附依然占据优势,从而强烈的抑制铜沉积,进而消除了孔内外区域的沉铜速

度差异,失去了“蝶形填充”能力。与 JGB 在镀液中荷正电不同,SC-21 分子吸附能力弱于 JGB 和 PN,这刚好使其在通孔孔口与孔中心处和 SPS 的竞争吸附出现差异,即在孔中心处吸附占据劣势,而在孔口处的吸附占据优势,从而导致了孔口与孔中心出现沉铜速度差异,最终实现了“蝶形填充”。此时,通孔板表面沉铜层平整光亮,面铜厚度约为 14 μm 。

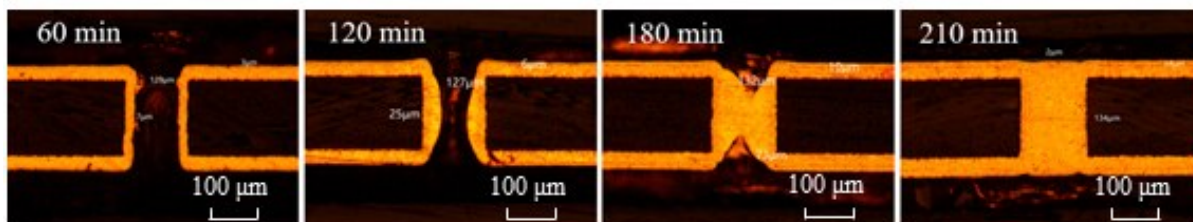


图 2 电镀填充通孔的发展过程图(以 30 mg/L 的 SC-21 为整平剂)(100 \times)

Fig.2 Metallographic cross-sections images (100 \times) of changes in through hole filling at different times (using 30 mg/L SC-21 as leveler)

2.2 整平剂在电镀铜填充通孔过程中的作用机制

2.2.1 整平剂抑制能力的依数性质

一般而言,整平剂对铜沉积过程具有较强的抑制能力。不同的整平剂,由于分子结构不同,其对铜沉积的抑制能力也会有较大差别。通过循环伏安法(CV)对三种整平剂分子的抑制能力进行了表征,如图 3 所示。

由图 3 (a) 可以看出,在 CV 曲线的阴极过程中,随着 JGB 浓度的逐渐增加,铜开始沉积的电极电位越来越小,由不含整平剂时的 -0.4 V 左右降低至 50 mg/L JGB 时的 -0.65 V 左右。即:随着 JGB 浓度的增加,其对铜沉积的抑制作用越来越强。此外,还可以观察到,当 JGB 浓度增大至 10 mg/L 以后,其对铜沉积的抑制作用趋于稳定。与阴极沉铜过程对应的是阳极铜溶解过程,常用阳极铜溶解峰的积分面积值大小来评价添加剂对铜沉积过程的影响程度。一般而言,阳极铜溶解峰的积分面积值越小,该添加剂对铜沉积过程的抑制能力越强^[10]。

图 4 是 Q_a/Q_0 与镀液中目标整平剂浓度的关系。 Q_a/Q_0 表示的是含一定量整平剂的镀液对应的阳极铜溶解峰面积(Q_a)与不含整平剂的镀液对应的阳极铜溶解峰面积(Q_0)的比值,其值可以揭示添加剂分子对沉铜过程的影响规律。由图 4 可以看出,随着镀液中 JGB 浓度的逐渐增加, Q_a/Q_0 值先急剧下降,后又开始缓慢增加,在 JGB 浓度为 10 mg/L

时达到最小值。说明在 10 mg/L 时, JGB 对铜沉积的抑制作用最强。而 CV 测试的阴极极化曲线则表明, JGB 浓度越高,其对铜沉积的抑制能力越强。这两个结论看似矛盾,实则可以统一。对含添加剂的镀液体系,在阴极沉铜过程中,正向扫描和负向扫描的曲线不会重合,而是形成一个“迟滞环”。这与添加剂在电极表面的吸脱附行为有关,尤其是与阴极区正向扫描过程中添加剂的再吸附行为相关^[11]。而阳极铜溶解峰的积分面积反映的是在一个较宽的电位(或电流密度)区间内的综合沉铜量,是阴极区负向扫描过程中的沉铜量与正向扫描过程中沉铜量的总和。

与 JGB 的测试结果相似,随着镀液中 PN 浓度的逐渐增加, Q_a/Q_0 值也是先快速下降,在达到最小值后,又略有增加。这可能与 JGB 和 PN 在电极表面存在多种吸附类型有关,即:当整平剂分子浓度达到一定数值时,其在电极表面的吸附达到饱和(单分子层吸附),继续增加其浓度,整平剂分子的吸附状态应该会发生改变(多分子层吸附),从而在电极表面出现更多的沉铜活性位点。与 JGB 和 PN 不同,随着镀液中 SC-21 浓度的逐渐增加, Q_a/Q_0 值单调递减,在 0~10 mg/L 区间内快速减小,在 10~50 mg/L 区间内缓慢减小。此外,由图 4 可知,在低浓度下,三种整平剂的抑制能力排序为: JGB>PN>SC-21,而在高浓度下,三种整平剂的抑制能力相当。三种

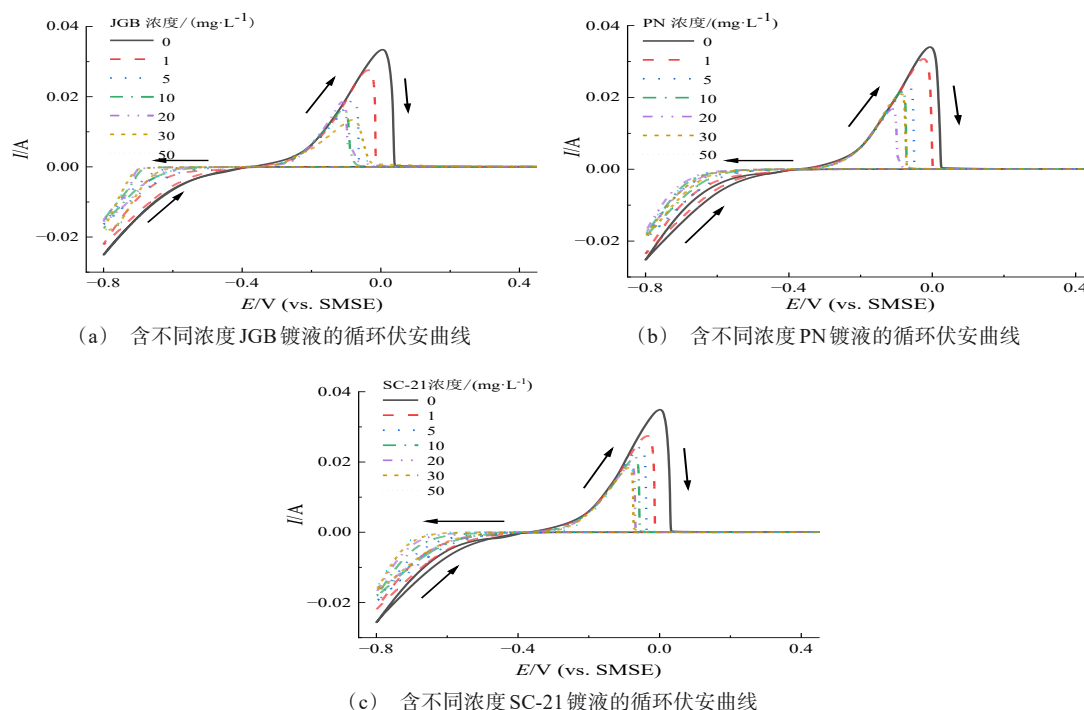
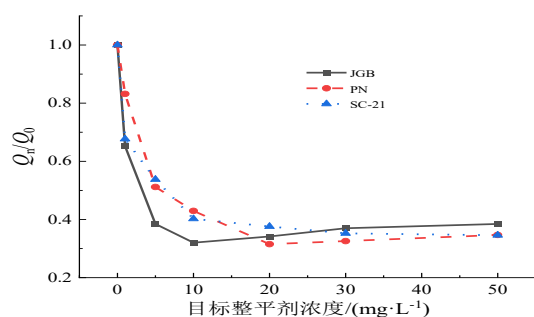


图3 含不同浓度目标整平剂镀液的循环伏安曲线

Fig.3 Cyclic voltammetry curves of plating solutions containing different concentrations of target leveler

图4 Q_n/Q_0 与镀液中目标整平剂浓度的关系Fig.4 The relationship between Q_n/Q_0 and the target levelers concentration in the plating solution

整平剂在高浓度下的 Q_n/Q_0 值相近,原因是整平剂浓度达到一定数值时,其在电极表面的吸附接近饱和,所以对沉铜过程的影响不再随着其浓度的变化而发生显著变化。

2.2.2 整平剂对中间产物 Cu^+ 的抑制行为

Cu^{2+} 在阴极表面的沉积过程可以分为以下三步:

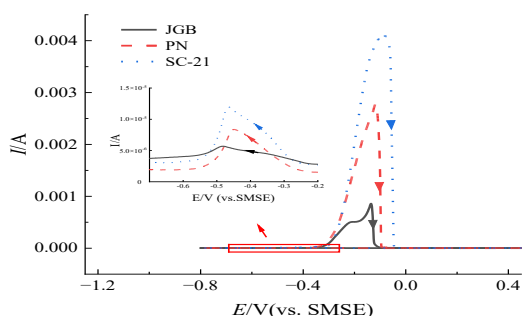


其中反应(1),即 Cu^{2+} 得一个电子生成 Cu^+ 的过程为铜沉积反应的速度控制步骤(RDS)^[12]。通过RRDE技术对三种整平剂影响下,铜沉积过程中的中间产物 Cu^+ 进行检测,结果见图5。由图5(a)和图5(b)可以看出,在阴极铜沉积过程中,检测到的 Cu^+ 的氧化峰很小,而在阳极铜溶解过程中,检测到的 Cu^+ 的氧化峰较大。这是因为在铜沉积过程中,反应(1)为RDS,而在铜溶解过程中,反应(2)为RDS。在铜沉积过程中,检测到的三种整平剂对应的 Cu^+ 的氧化峰面积大小排序为:SC-21>PN>JGB,证明三种整平剂的抑制能力排序为JGB>PN>SC-21,这与前面循环伏安的测试结果一致。通过RRDE测试可以发现: Cu^+ 和 Cu^{2+} 的相互转化是铜氧化或铜离子还原过程中最重要的步骤。 Cu^{2+} 可稳定存在于镀液中,而 Cu^+ 存在于具有一定电势的阴极表面,这说明镀液与阴极的界面状况影响上述离子对的转化速率。相关研究证明,各类整平剂并不能直接作为反应物参与铜氧化或铜离子还原的过程,整平剂的抑制作用是通过自身的吸附作用来实现的^[13]。换言之,整平剂只有通过物理吸附和化学吸附在阴极表面形成抑制层,才能阻碍铜离子的沉积^[14]。这种微

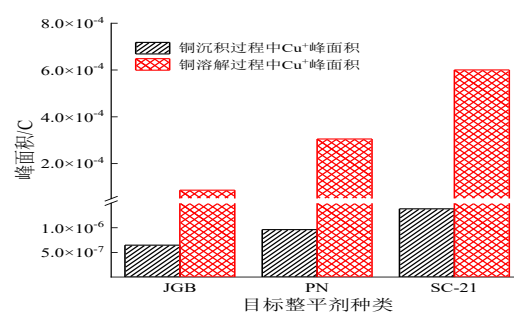
观的界面作用在宏观上促成了铜离子的选择性沉积。

2.2.3 抑制层依赖电位的击穿行为

整平剂的抑制作用依赖于自身在阴极表面的吸附,有研究表明整平剂会与抑制剂、氯离子络合并形成抑制层^[15]。考察含有目标整平剂的镀液在铜层表面形成的抑制层随电极电位变化的强度与稳定性,可以进一步解释通孔内铜沉积速度产生差异的原因。



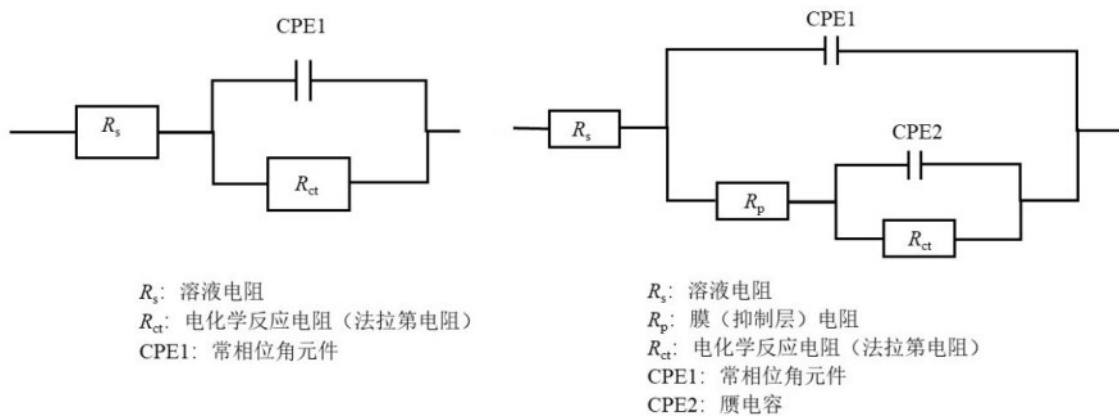
(a) 含目标整平剂镀液的RRDE测试曲线



(b) RRDE测试中盘电极和环电极亚铜离子氧化峰面积

图5 含目标整平剂镀液的RRDE测试曲线及其RRDE测试中盘电极和环电极亚铜离子氧化峰面积

Fig.5 RRDE test of plating solution containing target leveler and oxidation peak areas of cuprous ions on the disk electrode and ring electrode in RRDE test



(a)含有一个容抗弧时使用的等效电路

(b)含有两个容抗弧的时使用的等效电路

图6 拟合Nyquist图所采用的等效电路

Fig.6 Equivalent circuit used to fit the Nyquist plot

图7(a)~(c)分别是含有不同目标整平剂的镀液体系,在不同初始电极电位下测得的Nyquist图。从图7(a)可以看出,对于含有JGB的镀液,在 -0.4 V和 -0.6 V下,Nyquist图中出现了两个容抗弧。这是由于在较高的初始电位下,电极表面的

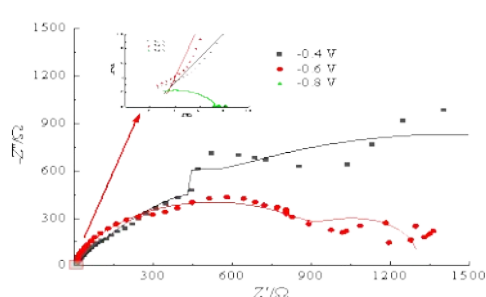
图6是拟合Nyquist图所使用的等效电路图,图6(a)是拟合仅含有一个容抗弧时使用的等效电路,图6(b)是拟合含有两个容抗弧时使用的等效电路。其中 R_s 是溶液电阻;CPE1是常相位角元件,电化学反应双电层电容; R_{ct} 是电化学反应电阻(法拉第电阻),即: Cu^{2+} 得电子还原过程的反应电阻;CPE2是膜电容,是添加剂(包括氯离子)的特异吸附产生的电容; R_p 是膜(抑制层)电阻,是由于添加剂的吸附阻碍电子传输而产生的电阻^[16-18]。

L64-Cl-JGB抑制层紧密吸附在电极表面,第二个容抗弧反映出了L64-Cl-JGB抑制层的特异性吸附。当初始电势为 -0.8 V时,因为L64-Cl-JGB抑制层被击穿,所以特异性吸附所产生的特征消失^[19-20]。图7(b)和图6(c)分别是含PN和SC-21的镀液在不同

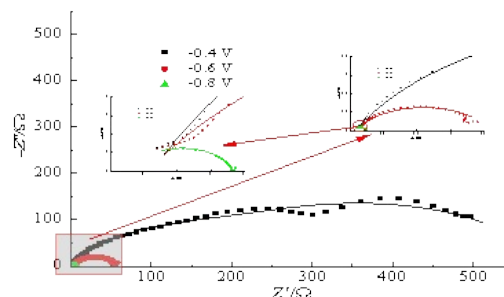
初始电位下所获得的Nyquist图。由图可以看出,在初始电位为 -0.6 V 时,L64-Cl-PN/SC-21抑制层已被击穿。图7(d)所示结果表明,在 Cu^{2+} 可以被快速还原的电极电位下(-0.6 V 和 -0.8 V),含JGB镀液的电化学反应电阻最大,PN次之,SC-21最小。

综合三组不同初始电位的 R_{ct} 值,三种整平剂的抑制能力是 $\text{JGB} > \text{PN} > \text{SC-21}$ 。对于含JGB的镀液,在电极电位为 -0.4 V 时, R_{ct} 值约为在 -0.8 V 时的

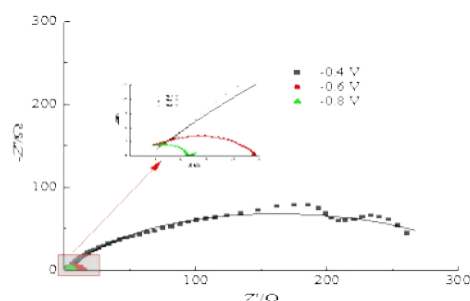
441倍;对于含SC-21的镀液,该值约为145倍。两者远远高于含PN镀液的83倍,表明随着初始电位的减小,L64-Cl-JGB/SC-21抑制层的击穿是一个极其迅速的过程。相比之下,L64-Cl-PN抑制层的击穿过程比较缓慢,说明L64-Cl-PN抑制层的稳定性好,而比较稳定的抑制层难以被SPS-Cl局部取代,从而会导致孔内沉铜量大幅下降。



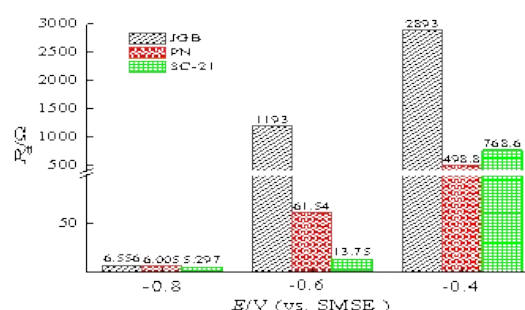
(a) 在不同初始电势下含JGB电沉积铜体系的Nyquist图



(b) 不同初始电势下含PN电沉积铜体系的Nyquist图



(c) 在不同初始电势下含SC-21电沉积铜体系的Nyquist图



(d) 在不同初始电势下含目标整平剂电沉积铜体系的 R_{ct}

图7 在不同初始电势下含目标整平剂电沉积铜体系的Nyquist图及其对应反应电阻

Fig.7 Nyquist plots of electrodeposited copper system containing target leveler at different initial potential and their corresponding reaction resistance

2.2.4 含目标整平剂镀液的“负微分电阻”效应

上述电化学测试证明了三种整平剂的抑制能力不同,相应地抑制层稳定性亦存在差异。为进一步揭示整平剂分子与电镀铜填充通孔效果的内在关系,设计了如下不同对流情况下的恒电流测试。

图8(a)是模拟通孔孔口和孔中心状况的计时电位曲线。考虑到对流强度和电流密度的差异,以对流强度 100 r/min ,电流密度 0.25 A/dm^2 模拟孔口处情况;以对流强度 10 r/min ,电流密度 0.05 A/dm^2 模拟孔中心处情况。以JGB为整平剂的镀液体系,

两种情况下的电位差值($\Delta\eta$)为 143 mV ;以PN为整平剂时, $\Delta\eta$ 为 17 mV ;而以SC-21为整平剂时, $\Delta\eta$ 为 92 mV 。根据依赖对流吸附理论(CDA),电位差值越大,两种情况下的沉铜速率差异越大^[21-22]。计时电位测试的结果与通孔填充实验的结果一致。

由于强弱对流情况下的恒电流测试并不能解释含JGB与含SC-21的镀液在填充通孔结果上的差异,因此探究在一定电流密度范围内整平剂分子的电化学行为。图8(b)是变电流计时电位曲线($\Delta I/\Delta t=3.185\times 10^{-6}\text{ A/s}$),电流密度变化范围为: 0.05 A/

$\text{dm}^2 \sim 2.0 \text{ A}/\text{dm}^2$ 。可以看出,含有JGB的镀液在电流密度 $0.148 \text{ A}/\text{dm}^2 \sim 0.278 \text{ A}/\text{dm}^2$ 内出现了电流密度越大,电位越高的现象。这表明其在此电流密度范围内出现了“负微分电阻”效应^[23-24]。正常情况下,随着电流密度的逐渐增加,电极电位应该单调减小。当随着电流密度的逐渐增加,相应的电极电位也逐渐增大时,就是所谓的“负微分电阻”效应。对于含PN的镀液,在整个测试的电流密度范围内均没有出现“负微分电阻”效应。而对于含有SC-21的镀液,出现“负微分电阻”效应的电流密度区间为 $0.375 \text{ A}/\text{dm}^2 \sim 1.269 \text{ A}/\text{dm}^2$,该区间宽度远远大于含JGB镀液的相应区间宽度。在出现“负微分电阻”效应的区间

内,目标整平剂分子形成的抑制层与加速剂的动态竞争吸附平衡被打破,此时会出现SPS-Cl局部取代L64-Cl⁻抑制层的情况,从而加速局部铜沉积速度^[24]。含JGB的镀液,出现“负微分电阻”效应的电流密度区间过小,因此SPS-Cl对L64-Cl⁻JGB抑制层的取代能力不足,从而导致填充过程中在孔中心处出现较小的空洞。对于含PN的镀液,在测试中不存在“负微分电阻”效应的电流密度区间,意味着L64-Cl⁻PN抑制层几乎无法被SPS-Cl局部取代,这样通孔内部的L64-Cl⁻PN抑制层是均匀存在的,因此孔内各处的铜沉积速率均较小。

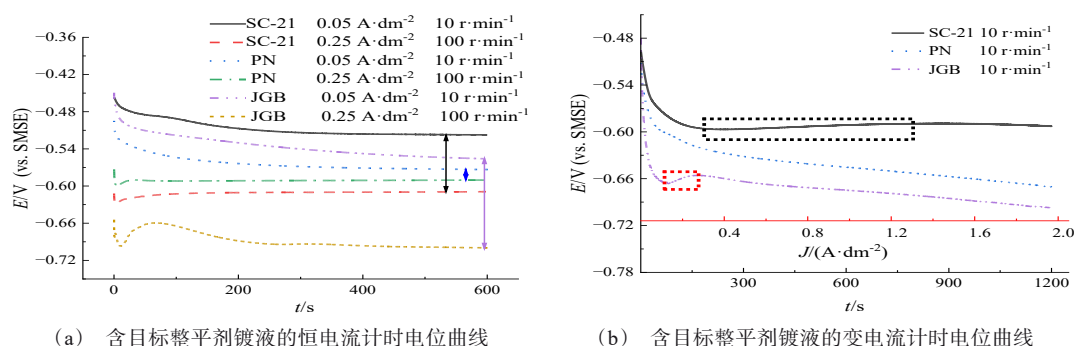


图8 含目标整平剂镀液的恒电流计时电位曲线和变电流计时电位曲线

Fig.8 Chronoamperometry curve (CP & CPCR) of the plating solution containing the target leveler

3 结论

(1) 与传统整平剂JGB和PN相比,仅新型整平剂SC-21具有“蝶形填充”能力,其可以在210 min内实现对深径比2:1(孔深200 μm ,孔径100 μm)通孔的无空洞填充。

(2) 循环伏安测试证明了低浓度整平剂抑制能力的依数性,三种整平剂的抑制能力排序为:JGB>PN>SC-21。但在高浓度下,三种整平剂的抑制能力趋于一致。

(3) RRDE的测试结果证明,整平剂是通过抑制铜沉积的速度控制步骤RDS,最终实现抑制铜沉积过程。三种整平剂对铜沉积RDS的抑制能力排序为:JGB>PN>SC-21。

(4) 电化学阻抗测试结果表明,与JGB与PN相比,SC-21与抑制剂和氯离子组成的L64-Cl⁻SC-21抑制层强度更弱,在较小电极电位下更易被击穿,从

而被加速剂分子取代。

(5) 强弱对流情况下的恒电流测试表明,以PN为整平剂的镀液体系的 $\Delta\eta$ 值最小,因此其相应的孔内沉铜量应该最小,这与电镀铜填充通孔的实验结果一致。

(6) 变电流测试结果表明,含有SC-21的镀液在较宽的电流密度区间内存在“负微分电阻”效应,即发生了SPS-Cl局部取代L64-Cl⁻SC-21抑制层的过程,进而完成了对通孔的无空洞填充。

参考文献

- [1] 窦维平. 利用电镀铜填充微米盲孔与通孔之应用[J]. 复旦学报(自然科学版), 2012, 51(2): 131-138.
- [2] 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.
- [3] 肖宁, 李宁, 谢金平, 等. 聚乙二醇与嵌段聚合物 L64 在超填孔镀铜中的行为[J]. 电镀与涂饰, 2012, 31(11):

- 15-19.
- [4] 武锦辉, 刘鑫宁, 吴波, 等. 酸性镀铜整平剂的应用现状及展望[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(4): 77-87.
- [5] 程庆, 李宁, 潘钦敏, 等. 电解铜箔添加剂的研究进展及应用现状[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(12): 69-79.
- [6] Lin G Y, Yan J Y, Yen M Y, et al. Characterization of through-hole filling by copper electroplating using a tetrazolium salt inhibitor[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(12): D3028-D3034.
- [7] Paul O, Edmond F, Nikolay D. Superconformal filling of high aspect ratio through glass vias (TGV) for interposer applications using TNBT and NTBC additives[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(9): D30-D32.
- [8] Wang C, Zhang J Q, Yang P X, et al. Through-hole filling by copper electroplating using sodium thiazolynyl-dithiopropene sulfonate as the single additive[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2012, 7(11): 10644-10651.
- [9] Dow W P, Chen H H. A novel copper electroplating formula for laser-drilled micro via and through hole filling [J]. Circuit World, 2004, 30(3): 33-36.
- [10] 向静, 阮海波, 王翀, 等. 添加剂竞争吸附机理研究及通孔电镀应用[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(11): 85-90.
- [11] 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-D757.
- [12] Bertocci U. Application of electrochemical theory to the behaviour of copper in cupric and cuprous solutions[J]. Electrochimica Acta, 1966, 11(9): 1261-1277.
- [13] 何晓桐, 谭伟, 陈泳, 等. 苯基修饰含氮整平剂对高厚径比盲孔镀铜的影响[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(17): 1237-1244.
- [14] 王旭, 李振, 冯龙龙, 等. 一种新型小分子电镀铜整平剂的模拟研究[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(01): 80-84.
- [15] 吴依彩, 毛子杰, 王翀, 等. 高端电子制造中电镀铜添加剂作用机制研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2021, 51(11): 1474-1488.
- [16] Jović V D, Jović B M. Copper electrodeposition from a copper acid baths in the presence of PEG and NaCl[J]. Journal of the Serbian Chemical Society, 2001, 66(11-12): 935-952.
- [17] Pasquale M A, Gassa L M, Arvia A J. Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(20): 5891-5904.
- [18] Bozzini B, Mele C, D'urzo L, et al. An electrochemical and in situ SERS study of Cu electrodeposition from acidic sulphate solutions in the presence of 3-diethylamino-7-(4-dimethylaminophenylazo)-5-phenylphenazinium chloride (Janus Green B)[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2006, 36(9): 973-981.
- [19] 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-D124.
- [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]. Journal of Physical Chemistry B, 2003, 107(35): 9415-9423.
- [21] Dow W P, Yen M Y, Chou C W, et al. Practical monitoring of filling performance in a copper plating bath[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2006, 9(8): C134-C137.
- [22] 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.
- [23] Mladenović I O, Bošković M V, Vuksanović M M, et al. Structural, mechanical and electrical characteristics of copper coatings obtained by various electrodeposition processes[J]. Electronics, 2022, 11(3): 443-443.
- [24] Moffat T P, Josell D. Extreme bottom-up superfilling of through-silicon-vias by damascene processing: suppressor disruption, positive feedback and turing patterns[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2012, 159(4): D208-D216.
- [25] 王晓静, 肖树城, 肖宁. 亚甲基紫对盲孔镀铜电化学行为和填孔效果的影响[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(3): 191-196.