

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.03.005

含氮杂环有机添加剂对线圈电感表面沉积钴层 微观结构及性能的影响

宋 进¹, 李超谋¹, 齐国栋¹, 皮亦鸣^{2,3}, 王 城⁴,何科翰⁴, 张东明², 何 为², 陈苑明^{2*}

(1. 珠海杰赛科技有限公司, 广东 珠海 519175; 2. 电子科技大学 材料与能源学院, 四川 成都 610054;

3. 电子科技大学 广东电子信息工程研究院, 广东 东莞 523808; 4. 西昌学院 理学院, 四川 西昌 615013)

摘要: 钴作为关键导体材料在集成电路中实现电路互连起着重要地位。本文采用量子化学计算、电化学测试和电沉积方法研究了咪唑、吡嗪、水杨醛肟 3 种含氮杂环的有机添加剂特性及其对电沉积钴的影响, 采用扫描电子显微镜和接触角测试仪分析镀层形貌和表面润湿性。结果表明, 3 种含氮杂环有机添加剂通过在电极表面发生吸附对钴的电沉积起到抑制作用, 其中吡嗪的抑制效果最强, 单独使用 3 种含氮杂环有机添加剂的镀液体系下都未能获得致密平整的钴镀层。在铜线圈电感表面电沉积钴, 可形成磁芯, 有助于提升电感的电感值, 在 1 MHz 时最高达到 2.55 μH 。

关键词: 电沉积钴; 微观形貌; 含氮杂环有机添加剂; 铜线圈电感

中图分类号: TQ153.1

文献标识码: A

Effect of nitrogen-heterocycle organic additives on microstructure and properties of plating cobalt on surface of coil inductor

Song Jin¹, Li Chaomou¹, Qi Guodong¹, Pi Yiming^{2,3}, Wang Cheng⁴, He Kehan⁴,
Zhang Dongming², He Wei², Chen Yuanming^{2*}

(1. GCI Science & Technology (Zhuhai) Co., Ltd., Zhuhai 519175, China; 2. School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China;

3. Institute of Electronic and Information Engineering of UESTC in Guangdong, Dongguan 523808, China; 4. School of Science, Xichang University, Xichang 615013, China)

Abstract: Cobalt as conductor material plays a significant role in realizing inter connection of integrated circuits. In this work, quantum chemistry calculation, electrochemical measurement and electrodeposition are employed to investigate the properties of nitrogen-heterocycle organic additives including imidazole, pyrazide and salicylaloxime and their effects on electrochemical behavior in cobalt deposition. The

收稿日期: 2024-08-26 修回日期: 2024-11-16

作者简介: 宋进(1980—), 男, 硕士研究生, 工程师, 研究方向为印刷电路制造技术, email: songjin@cetcpotevio.com

通信作者: 陈苑明, email: ymchen@uestc.edu.cn

引用信息: 宋进, 李超谋, 齐国栋, 等. 含氮杂环有机添加剂对线圈电感表面沉积钴层微观结构及性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(3): 34-38.

Song Jin, Li Chaomou, Qi Guodong, et al. Effect of nitrogen-heterocycle organic additives on microstructure and properties of plating cobalt on surface of coil inductor[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(3): 34-38.

morphology and surface wettability of deposits were analyzed by scanning electron microscope (SEM) and contact angle tester. The results showed that three kinds of nitrogen-heterocycle organic additives inhibited cobalt deposition via adsorption behavior on the electrode surface and pyrazide exhibited the best performance of inhibition, but dense and smooth deposits could not be obtained in the bath system with three additives alone. The formed magnetic cores of copper coil inductor led to remarkable performance improvements in the inductance value and the maximum reached 2.55 μH at 1 MHz.

Keywords: cobalt electrodeposition; micromorphology; nitrogen-heterocycle organic additives; copper coil inductor

电沉积铜是电子行业中用来实现层间互连和电路导通的主要途径^[1]。但是随着电子产品的小型化、功能化发展,各类电子元件中高密度化和精密化的线路对信号传输的完整性提出了巨大的挑战。金属钴具有优良的耐腐蚀性能、良好的填孔能力、较低的热膨胀系数和扩散系数,是用来制作精细导线的理想材料^[2]。

美国应用材料公司和台积电公司先后宣布采用钴作为关键导线材料替代铜来解决在铜导线传输过程中引起的信号散射和提高器件的可靠性^[3]。但是在没有添加剂的基础液中得到的钴镀层针孔多,结晶颗粒间隙较大^[4]。因此,电沉积钴添加剂的研究对理论研究和工业应用具有重要意义。

本文研究了含氮杂环有机添加剂作为添加剂对电沉积钴的影响。通过密度泛函理论研究了含氮杂环有机添加剂的分子结构及其性能,分析了含不同含氮杂环有机添加剂镀液体系下电沉积钴过程中的电化学反应,研究了含不同含氮杂环有机添加剂镀液对钴镀层生长微观形貌的影响,并采用钴电沉积方法在铜线路电感表面形成磁芯来提升电感的感值。

1 实验部分

1.1 电镀

采用15 cm×5 cm 的FR-4覆铜板基板作阴极和表面镀铱的钛网作阳极进行电镀实验。钴电沉积的基础液是28 g/L $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和30 g/L H_3BO_3 , 钴电沉积过程加入0.1 g/L含氮杂环有机添加剂,电镀参数是电流密度2 A/dm²和时间30 min。电镀前依次通过除油、微蚀、预浸对基板进行处理,电镀过程中进行空气搅拌以加快镀液中的物质传递和改善阴极表面的析氢现象,电镀结束用去离子水冲洗镀层表面并冷风吹干。

1.2 电化学测试

本实验在PGSTAT302N型电化学工作站上采用

标准三电极体系通过循环伏安法研究不同含氮杂环有机添加剂在电极反应过程中的行为。参比电极为Hg/Hg₂SO₄电极(SSE),辅助电极为钛网,工作电极为旋转圆盘电极。工作电极的扫描电位范围为-1.7~0.1 V,扫描速度为50 mV/s。

1.3 镀层性能表征

采用JSM-7600型扫描电子显微镜(Scanning Electron Microscope, SEM)观察镀层形貌,测试样品来源于1.1。采用JY-PHa型接触角测试仪测定液体在钴镀层表面的浸润性,测试样品来源于1.1,测试标准是ASTM D7490—13(2022)。

1.4 量子化学计算

本文基于密度泛函理论通过量子化学计算分别对含氮杂环有机添加剂的分子前线轨道及其稳定性进行研究。3种含氮杂环有机添加剂的结构式如图1所示,计算过程中运用B3LYP方法来处理原子间相互作用,所涉及的C、H、O、N原子采用6-311g++(d, p)全电子基组。

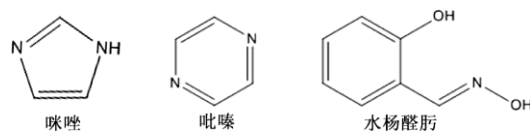


图1 三种含氮杂环有机添加剂的结构式

Fig.1 Molecular structures of three nitrogen-heterocycle organic additives

2 结果与分析

2.1 含氮杂环有机添加剂的密度泛函分析

通过量子化学计算得到有机添加剂的性质有助于理解含氮杂环有机添加剂在电极反应过程中的作用机理。根据分子前线轨道理论,分子最高占据轨道(highest occupied molecular orbitals, HOMO)和最低未占据轨道(lowest unoccupied molecular orbitals, LUMO)能量代表其接受和给予电子的能力, HOMO和LUMO之间的能量差 ΔE 可以用来表示

有机添加剂的化学反应活性^[5]。当有机添加剂在金属表面发生吸附时, E_{HOMO} 值越高, 其提供电子给金属的空d轨道成键而形成吸附的能力越强; E_{LUMO} 值越低, 其接受来自金属原子的电子而形成反键促进吸附能力越强。因此, 前线轨道能量的差值 ΔE 可以用来表示有机添加剂和金属成键能力的大小, 其值越小, 吸附作用越强^[6]。咪唑、吡嗪、水杨醛肟的分子前线轨道电子云分布情况和轨道能量如图2所示。3种含氮杂环有机添加剂的前线轨道电子云都分布在整个分子上, 这些位置也是分子中的活性位置和亲电攻击的首选区域。从分子结构可以看出, 3种含氮杂环有机添加剂中含有多个双键共轭, 分子中电子云分布均衡, 含氮杂环有机添加剂容易在金属表面活性位点发生平面吸附^[7]。三者的能量差 ΔE 分别为6.813、5.344和4.668 eV, 由此表明水杨醛肟在电极表面的吸附能力更强, 从而引起的抑制作用更强, 咪唑的吸附能力最弱。三者的 E_{HOMO} 值分别为-6.662、-7.268和-6.427 eV, 表明吡嗪提供电子的能力比咪唑和水杨醛肟强, 因此吡嗪更容易向铜的空d轨道提供电子形成吸附, 咪唑提供电子的能力略强于水杨醛肟。吡嗪和水杨醛肟的 E_{LUMO} 值比较接近, 表明接受电子的能力差别不大, 咪唑的接受能力最弱。

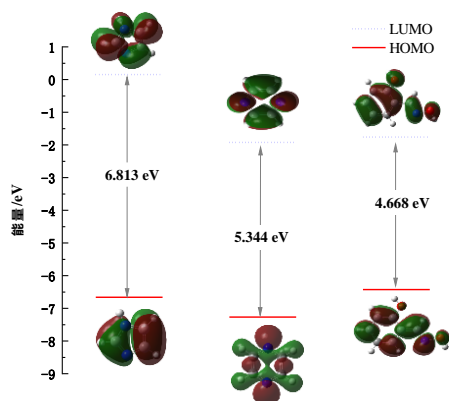


图2 含氮杂环有机添加剂的分子前线轨道电子云分布情况和轨道能量

Fig.2 The HOMO and LUMO orbital distributions of organic nitrogen-heterocycle organic additives

2.2 含氮杂环有机添加剂在镀液中的循环伏安分析

图3为不同镀液体系下得到的循环伏安曲线。相对于基础镀液, 含氮杂环有机添加剂的镀液体系下曲线氧化峰面积和峰电流明显减小, 表明含氮杂环有机添加剂的加入对电沉积钴有抑制作用。加

入含氮杂环有机添加剂使还原电位处出现增大极化的现象, 主要归因于含氮杂环有机添加剂在阴极表面的吸附。根据氧化峰的面积减小情况, 吡嗪在电沉积过程的抑制效果最强, 水杨醛肟的抑制效果最弱, 该结果与量子化学计算之间的结果相矛盾, 主要是因为水杨醛肟在镀液体系中能够与金属阳离子形成稳定的配合物吸附在阴极表面, 增大了钴离子在阴极还原的难度, 使电沉积受到抑制^[8]。而吡嗪和咪唑仍然以有机添加剂的形式吸附在阴极表面, 并且吡嗪与阴极表面间强烈的吸附作用引起更强的抑制作用, 因此结果与密度泛函计算结果吻合^[9]。

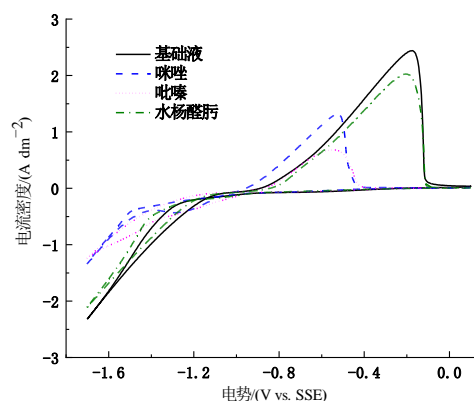


图3 含氮杂环有机添加剂对电沉积钴过程中循环伏安性能的影响

Fig.3 Effect of nitrogen-heterocycle organic additives on cyclic voltammetry performance during electrodeposition of cobalt

2.3 含氮杂环有机添加剂对钴镀层表面形貌的影响

由于高频信号在传输的过程中存在较为明显的趋肤效应, 即信号主要在线圈的表面传输; 同时电子在定向移动到晶界和表面粗糙度变化较大处会有明显的散射效应^[10], 因此线圈表面钴镀层的表面形貌和粗糙度对线圈的电感会有较大的影响。在不同含氮杂环有机添加剂的镀液体系中电沉积钴得到的镀层微观形貌如图4所示。从图中可以看出, 基础镀液中得到的镀层由不均一的纳米级结晶颗粒堆积而成, 表面致密但不平整; 加入咪唑后, 镀层平整致密, 结晶颗粒细致但颗粒间间隙增大, 如图4(b), 这是由于咪唑在阴极表面的吸附作用增大了钴的沉积电位, 使成核速率增大, 生长速率降低, 结晶颗粒紧密堆积, 有利于电感的增大; 吡嗪的加入使镀层粗糙度明显增加, 结晶颗粒呈絮状分散堆

积且无明显颗粒状结晶,如图4(c);加入水杨醛肟后,镀层为典型的胞状结构,如图4(d),胞状物间明显的界限,镀层相对平整致密^[11]。含不同含氮杂环有机添加剂镀液体系下得到的钴镀层接触角如图5所示,基础镀液中得到的镀层接触角为84.6°;加入咪唑后,平整致密镀层的形成使接触角降低为54.5°;镀液中加入吡嗪所得到的镀层接触角最大,为117°;这可能是由镀层表面絮状分散堆积结构和表面生成的疏水性氧化膜协同所引起的。加入水杨醛肟所得到的镀层接触角为91.3°;这与其平整的表面结构有关^[12]。

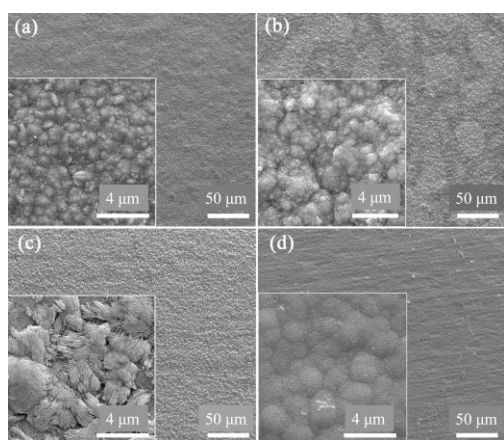


图 4 不同含氮杂环有机添加剂的镀液体系下电沉积钴镀层的微观形貌:(a)无添加剂;(b)咪唑;(c)吡嗪;(d)水杨醛肟

Fig.4 The micro morphology of cobalt obtained from plating solutions comprised of different nitrogen-heterocycle organic additives: (a)blank ; (b)imidazole; (c)pyrazine; (d)salicylaldehyde oxime

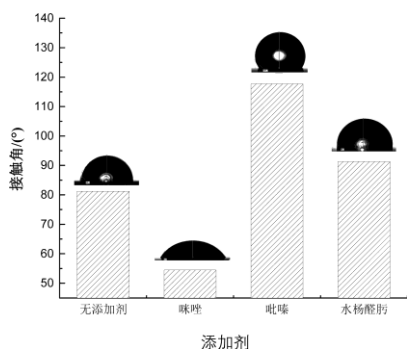


图 5 不同含氮杂环有机添加剂镀液的接触角

Fig.5 The contact angles of plating solutions containing different nitrogen-heterocycle organic molecules

2.4 含氮杂环有机添加剂对铜线圈电感性能的影响

铜线圈电感在电沉积钴前后的实物图分别如

图6(a)、(b)所示,由此看出电沉积后铜线圈电感线路表面覆盖上一层作为磁芯层的银白色金属钴。图6(c)为不同条件下在铜线圈电感表面获得的钴沉积层对电感性能的影响。沉积钴层的铜线圈电感表现出电感值提升的效果,电感值差异是因为:未实施钴沉积的铜线圈电感表面由于没有磁性介质,铜线圈电感的感应作用依靠各匝铜线圈之间产生互感来实现;而在铜线圈电感表面沉积一层钴磁芯后,电感元件中磁畴的磁矩都在同一方向上,因此拥有更高的磁通量,电感值得到提升^[12]。当测试频率为1 MHz时,未在铜线圈电感表面电镀磁芯层电感值为2.48 μH 。含氮杂环有机添加剂的种类对电感性能也有重要的影响,其中铜线圈电感经含咪唑的镀液进行表面电镀钴后,其感值提升至2.55 μH ,而在镀液中分别添加吡嗪和水杨醛肟,铜线圈电感的电感值分别提升至2.54 μH 和2.53 μH 。上述的电感值变化差异可能是因为含氮杂环有机添加剂的种类和浓度的差异影响钴晶体在生长过程中的各向异性,导致电镀钴的晶格向特定的晶向择优生长,符合Armyanov等^[13]所报道的钴磁学性能与晶体晶向之间有着密切联系;含咪唑的镀液则更有利于获得高磁性能的电镀钴层。另外,图6(c)表示铜线圈电感的电感值随着测试频率增加而增加,具体表现是未电镀磁芯材料时,铜线圈电感的电感值由1 MHz时的2.48 μH 增加至10 MHz时的2.58 μH ;含咪唑的镀液实现表面电镀钴层后,铜线圈电感在10 MHz时电感值提升到2.65 μH ;这是因为高频率引起的高速信号传输提高了磁场强度^[14]。

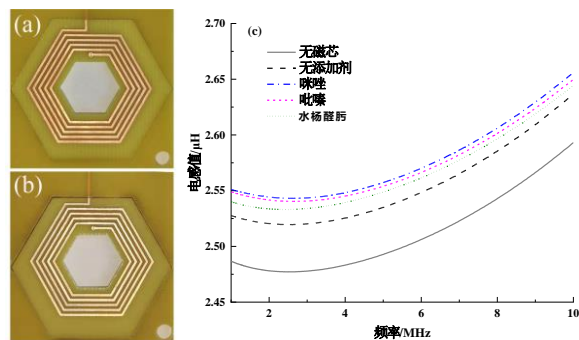


图 6 电沉积钴前后的铜线圈电感实物图(a)、(b)及含不同含氮杂环有机添加剂镀液体系下表面电沉积钴的铜线圈电感的电感值(c)

Fig.6 Images of inductors(a)–(b) and the inductance of embedded inductors modified by electroplated cobalt obtained from plating solutions containing different additives(c)

3 结 语

本文研究了咪唑、吡嗪和水杨醛肟3种含氮杂环有机添加剂对电沉积钴的影响。咪唑和吡嗪以分子形式吸附在阴极表面影响钴的电沉积,且吡嗪的吸附作用更强,水杨醛肟是通过与溶液中钴离子形成配合物来影响钴的电沉积。电化学测试和SEM结果说明3种含氮杂环有机添加剂可以增大钴的阴极沉积电位改变镀层的形貌和润湿性。采用沉积钴磁芯方法在铜线圈电感表面形成磁芯,对其电感值的提升有显著效果。

参考文献

- [1] Huang S M, Liu C W, Dow W P. Effect of convection-dependent adsorption of additives on microvia filling in an acidic copper plating solution[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2012. 159(3): D135-D141.
- [2] Huang Q, Lyons T W, Sides W D, Electrodeposition of cobalt for interconnect application: Effect of dimethylglyoxime[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2016. 163(13): D715-D721.
- [3] 倪修任, 陈苑明, 王翀, 等. 表面活性剂对电沉积钴析氢的影响研究. 电镀与精饰, 2019. 41(4): 1-5.
- [4] Ibrahim M A M, Al Radadi R M, Noncrystalline cobalt coatings on copper substrates by electrodeposition from complexing acidic glycine baths[J]. Materials Chemistry and Physics, 2015. 151: 222-232.
- [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] 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. Electrochimica Acta, 2013. 92: 356-364.
- [7] 王志登. 甲磺酸电镀锡添加剂设计优选及作用研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2016.
- [8] Davis J, Vaughan D, Cardosi M F, The preparation of a novel polymer film based on salicylaldehyde and its influence on aqueous copper electrochemistry[J]. Analytical Letters, 1994. 27(10): 1931-1943.
- [9] 彭佳, 程骄, 王翀, 等. PCB 电镀铜添加剂作用机理研究进展. 电镀与精饰, 2016. 38(12): 15-22.
- [10] Torkhov N A, Kokolov A A, Babak L I. Influence of the surface morphology of the microwave microstrip line on its transmission performance[J]. Semiconductors, 2020. 54(11): 1472-1477.
- [11] 赵岩, 仪器结构件用 2A12 铝合金表面 Ni-P 化学镀层的形貌与硬度. 电镀与环保, 2018. 38(5): 26-29.
- [12] 吴勖, 沈喜训, 徐群杰, 等. 超声辅助电沉积制备 Ni-SiO₂ 纳米复合镀层及耐蚀性能研究. 电镀与精饰, 2017. 39(1): 11-14, 23.
- [13] He X, Chen Y, Wang S, et al, Enhancing inductance of spiral copper inductor with BaFe₁₂O₁₉/poly (phenylene oxide) composite as an embedded magnetic core[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 138: 232-242.
- [14] Armanov S. Crystallographic structure and magnetic properties of electrodeposited cobalt and cobalt alloys[J]. Electrochimica Acta, 2000. 45(20): 3323-3335.