

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.03.006

# 电路板通孔电镀铜四硝基四氮唑蓝抑制剂的模拟研究

杨广柱<sup>1</sup>, 谢 军<sup>1</sup>, 陈德灯<sup>1</sup>, 雷 艺<sup>1</sup>, 韦相福<sup>1,2</sup>,胡小强<sup>3</sup>, 方 正<sup>1\*</sup>

(1. 广西交通职业技术学院 汽车工程学院, 广西 南宁 530023; 2. 广西大学 机械工程学院, 广西南宁 530004; 3. 西华师范大学 化学化工学院, 四川 南充 637002)

**摘要:** 采用模拟与实验方法研究了四硝基四氮唑蓝(TNBT)抑制剂对柔性电路板浅通孔电镀铜的均镀能力(TP)的影响。首先采用分子动力学(MD)模拟研究了 TNBT 抑制剂在 Cu(111)表面的吸附行为, 进一步使用密度泛函理论(DFT)计算揭示了 TNBT 抑制剂的吸附机制, 最后通过电镀实验探明了 TNBT 抑制剂对通孔电镀 TP 值的影响规律。结果表明: TNBT 分子主要通过苯甲醚和硝基苯等活性位点与 Cu(111)表面发生化学吸附作用; TNBT 分子的吸附行为主要由其前沿分子轨道分布的官能团所主导; TNBT 分子展现较强的铜沉积抑制作用, 并显著提高浅通孔电镀的 TP 值。该抑制剂有效克服了传统添加剂过度依赖对流环境的缺点, 能满足浅通孔的超高 TP 值电镀要求。

**关键词:** 柔性电路板; 通孔电镀; 均镀能力; 添加剂

中图分类号: TQ153.14

文献标识码: A

## Simulation study of tetranitro-tetrazolium blue inhibitor in copper electroplating for printed circuit boards vias

Yang Guangzhu<sup>1</sup>, XieJun<sup>1</sup>, Chen Dedeng<sup>1</sup>, Lei Yi<sup>1</sup>, Wei Xiangfu<sup>1,2</sup>,Hu Xiaoqiang<sup>3</sup>, Fang Zheng<sup>1\*</sup>

(1. College of Automotive Engineering, Guangxi Transport Vocational and Technical College, Nanning 530023, China; 2. School of Mechanical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, China West Normal University, Nanchong 637002, China)

**Abstract:** This study employs both simulation and experimental methods to investigate the impact of the tetranitrotetrazole blue (TNBT) inhibitor on the throwing power (TP) of copper electroplating in shallow through-holes of flexible printed circuit boards. Initially, molecular dynamics (MD) simulations were

收稿日期: 2024-07-28

修回日期: 2024-11-29

作者简介: 杨广柱(1980—), 男, 研究生, 讲师, 研究方向为电镀技术, email:574159847@qq.com

通信作者: 方正, email:123560647@gxjtc.edu.cn

基金项目: 广西自然科学基金项目(2020GXNSFBA297109); 广西科技重大专项资助(AA22068101); 广西高校中青年教师科研基础能力提升项目-电动汽车高功率逆变器芯片的封装技术研究(2023KY1154); 智能车用高频化电路板对流电镀装置的设计与研究(2023KY1173); 硅通孔(TSV)超级填充电镀铜仿真与实验研究(2024KY1173); 新能源汽车高频电路板互连微孔金属化制造研究(2024KY1183); 先进电子封装玻璃通孔制造及其金属化技术研究(2025KY1168)

引用信息: 杨广柱, 谢军, 陈德灯, 等. 电路板通孔电镀铜四硝基四氮唑蓝抑制剂的模拟研究[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(3): 39-46.

Yang Guangzhu, XieJun, Chen Dedeng, et al. Simulation study of tetranitro-tetrazolium blue inhibitor in copper electroplating for printed circuit boards vias[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(3): 39-46.

utilized to examine the adsorption behavior of TNBT inhibitors on the Cu(111) surface. Subsequently, density functional theory (DFT) calculations were conducted to elucidate the adsorption mechanism of TNBT inhibitors. Finally, electroplating experiments were performed to determine the influence of TNBT inhibitors on the TP values in through-hole electroplating. The results indicate that TNBT molecules primarily undergo chemical sorption on the Cu(111) surface through active sites such as benzyl ether and nitrobenzene groups. The adsorption behavior of TNBT molecules is primarily governed by the functional groups distributed in their frontier molecular orbitals. The TNBT molecules exhibit a strong inhibition effect on copper deposition, and significantly enhancing the TP value in shallow through-hole electroplating. This inhibitor successfully addresses the limitations of traditional additives that heavily depend on the convective environment, thereby meeting the ultra-high TP value requirements for shallow through-hole electroplating.

**Keywords:** flexible printed circuit board; through-hole plated; throwing power; additives

柔性电路板(FPC)在电子工业中具有举足轻重的地位,广泛应用于智能手机、可穿戴设备、医疗器械和汽车电子等多种智能化电气设备<sup>[1]</sup>。FPC因其能够自由弯曲、卷绕和折叠的特性,能够根据空间布局需求灵活安排,并在三维空间内自由移动和伸缩,从而实现元器件装配与导线连接的一体化<sup>[2]</sup>。然而,目前FPC在制造工艺上仍面临诸多挑战,特别是在互连通孔电镀铜方面。通孔电镀铜是实现电路板层间互连的关键技术之一,其电镀质量直接影响FPC的可靠性。目前,行业普遍采用TP值作为衡量通孔电镀质量的重要指标<sup>[3]</sup>。高TP值意味着通孔内的电镀铜层比面板区域的更厚,从而增强通孔的电子传输和承载能力。由于FPC自身厚度较薄,其互连通孔通常为浅通孔(深径比较小)。此外,为满足FPC自由弯曲变形的需求,通常要求通孔电镀TP值远高于100%。然而,受限于对流敏感性添加剂配方的局限性,难以显著提高浅通孔的电镀TP值,因为镀液无法在浅通孔中形成明显的对流强度梯度差。

目前,研究工作主要集中于大深径比通孔的电镀铜研究。要实现这类通孔的高TP值电镀,需要利用添加剂组分的对流依赖性吸附特性。由于整平剂分子能够显著增强添加剂组分的对流敏感性,研究者筛选了一系列具有高对流敏感性的整平剂<sup>[4-7]</sup>,从而显著提高了通孔电镀的TP值。有趣的是,有研究者发现<sup>[8-11]</sup>,一些四唑衍生物整平剂具有较高的抑制能力,并且其吸附行为受传质控制,因此这些整平剂分子在无对流条件下也能实现通孔的无缺陷填充电镀。由于这些整平剂不需要通过镀液对流来调控铜离子的选择性沉积,因此在提升浅通孔的电镀TP值方面具有很高的应用潜力。此外,相较于多组分有机添加剂,单一有机添加剂在控制与监测方

面具有显著优势,逐渐成为电镀添加剂发展的新趋势。然而,目前对这类添加剂的研究仍不充分,特别是在其有效活性位点等关键信息方面的认知不足,限制了此类添加剂的进一步优化与应用。

基于此,本文以TNBT分子作为单一电镀抑制剂,通过分子动力学(MD)模拟和密度泛函理论(DFT)计算对TNBT添加剂的电镀铜作用机制进行了详细分析,并结合通孔电镀实验,系统探讨了TNBT抑制剂对通孔电镀TP值的影响规律。这一研究不仅有助于理解TNBT分子的吸附及抑制机制,也为提高柔性电路板浅通孔的电镀质量提供了新的思路。

## 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),四硝基四唑蓝(TNBT, AR)。所用溶液均使用去离子水进行配制。

### 1.2 MD 模拟

MD模拟是一种基于牛顿力学原理的模拟方法,通过数值积分来模拟原子或分子在时间上的演化,从而研究分子系统的物理和化学性质。在电镀添加剂研究中,MD可以用来研究添加剂分子与铜界面的相互作用<sup>[12]</sup>。本研究建立了一个尺寸为 $3.10\text{ nm} \times 3.10\text{ nm} \times 5.99\text{ nm}$ 的模拟盒,研究TNBT分子在Cu(111)表面的吸附行为。模拟盒的铜基体是由9层晶面指数为(111)的铜层构成,其中底部7层铜原子被固定约束。此外,盒中还包含1 500个 $\text{H}_2\text{O}$ 分子、1个TNBT分子、2个 $\text{Cl}^-$ 和30 nm真空层。本研究采用COMPASS力场和NVT系综对模拟盒进行了总时长

为1 000 ps的模拟计算,其中温度和计算步长分别设置为298 K和1 fs.

### 1.3 DFT 计算

量子化学计算是一种利用量子力学理论和计算机算法来研究分子结构、化学反应及材料性质的方法。因此,它可用于分析添加剂分子的活性位点及其与金属表面的相互作用<sup>[13]</sup>。由于DFT通过电子密度而非波函数来描述系统,从而简化了计算复杂性并提高了计算效率,因此DFT在量子化学中得到了广泛应用。在本研究中,DFT计算采用了修正广义梯度近似的Minnesota 2006 Local functional泛函(mGGA-M06-L)和双数值正极化(DNP)基组,并使用COSMO理论对添加剂进行隐式溶剂化处理,介电常数为78.5。DFT计算包括添加剂分子的结构优化和前沿分子轨道的计算。

### 1.4 通孔电镀与显微表征

通孔高TP电镀铜实验使用标准的1.5 L哈林槽。采用两块0.006%含磷铜板作为阳极,而阴极是包含了20×20通孔阵列的电路板。通孔直径为160 μm和通孔深度为70 μm。通孔电镀液由基础电镀液和不同浓度的TNBT添加剂组成,其中基础电镀液(VSM)由250 g/L CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O、17.6 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和30 mg/L HCl组成。在无镀液强对流的条件下进行恒电流电镀,其中电镀参数为:电镀电流为-2.5 mA/cm<sup>2</sup>、电镀时间为4 h、镀液温度为25 ℃。完成通孔高TP电镀铜后,利用环氧树脂对电镀电路板试样进行冷镶嵌制样。之后,利用砂纸和抛光机对镶嵌好的试样进行磨削和抛光处理。利用腐蚀液对光亮无划痕的电镀通孔中心横截面进行微腐蚀处理。在完成清洗和干燥等操作后,利用显微镜对试样进行观察,测量通孔各镀层铜厚(如图1所示),并采用公式(1)计算通孔电镀TP值。

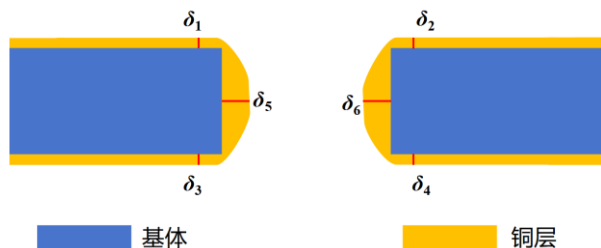


图1 通孔模型示意图

Fig.1 Sketch of through hole model

$$TP = \frac{(\delta_5 + \delta_6) / 2}{(\delta_1 + \delta_2 + \delta_3 + \delta_4) / 4} \times 100\% \quad (1)$$

## 2 结果与讨论

### 2.1 MD 模拟结果

图2展示了TNBT分子在水溶剂环境中的MD模拟结果。在初始状态下,TNBT分子位于Cu(111)表面上方,与表面铜原子的最短距离约为0.67 nm,如图2(a)所示。经过MD模拟后,TNBT分子迅速向铜表面移动。到50 ps时,TNBT分子中的一个苯甲醚基团最先接近铜表面,其中苯甲醚基团中的甲氧基与铜表面的距离为0.24 nm,同时与N原子相连的硝基苯基团也有吸附到铜表面的趋势,但其氧原子与铜表面的距离较远(0.45 nm),如图2(b)所示。这表明,在吸附的初始阶段,苯甲醚基团中的氧甲基表现出较强的吸附活性,并在驱动分子吸附过程中起到主导作用。

当模拟时间达到250 ps时,与N连接的硝基苯基团开始显著吸附到铜表面,硝基苯中的氧原子与铜表面的距离缩小至0.22 nm;与此同时,苯甲醚基团中的甲氧基与铜表面之间的距离进一步缩短至0.17 nm,表明其吸附作用变得更加紧密,如图2(c)所示。随着时间的推移,其它基团也陆续吸附到铜表面,并且在650 ps时,TNBT分子与铜表面的吸附作用趋于平衡。此时,参与吸附的原子与铜表面的距离非常接近,尤其是氧原子与铜表面的距离约为0.2 nm,如图2(d)所示。这表明,TNBT分子在铜表面的吸附非常紧密,且氧原子在吸附过程中发挥了重要作用。

进一步观察发现,TNBT分子最终以一个苯甲醚基团和三个硝基苯基团共同吸附在Cu(111)表面,形成稳定的吸附构型。分子中剩余的苯甲醚基团和硝基苯基团未能吸附在铜表面,可能是由于分子空间位阻的限制。根据TNBT分子吸附过程的模拟结果,发现该添加剂分子在初期吸附到Cu(111)表面并最终达到平衡吸附状态所需的时间较长。一些文献报道<sup>[14]</sup>指出,JGB分子仅需5 ps便可吸附到Cu(111)表面,并在200 ps内达到平衡吸附状态。由此可见,TNBT分子的吸附动力学较为缓慢,这可能与较大的分子体积相关。然而,TNBT分子最终形成的稳定吸附构型由四个大吸附基团组成,表明其具有较强的吸附能力和铜沉积抑制能力。通过MD模拟获得的TNBT分子吸附特性与早期Dow等<sup>[9-11]</sup>电化学研究结果一致,即TNBT分子在铜沉积抑制方面的作用显著,并表现出一定的缓慢吸附行为。

为了更直接地评估TNBT分子与Cu(111)表面之

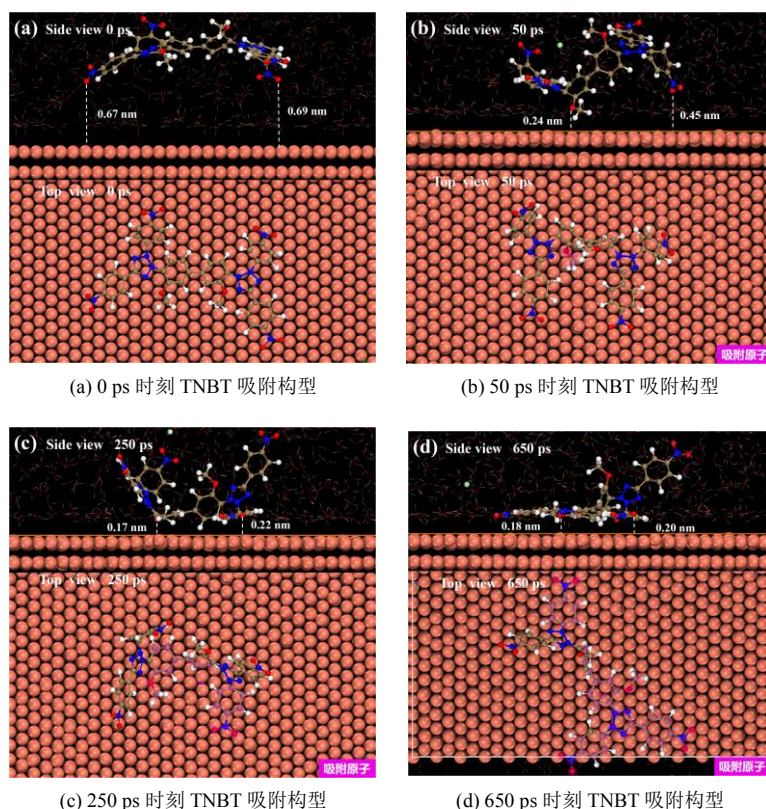


图 2 TNBT 分子不同时刻在铜表面的吸附构型(MD 模拟)

Fig.2 The adsorption configuration of TNBT molecules on the copper surface (MD simulation) at different times

间的相互作用能力,本研究计算了在吸附平衡期间(650~1 000 ps)TNBT分子在Cu(111)表面上的吸附能,其计算公式如式(2)所示。

$$E_{\text{ads}} = -E_{\text{binding}} = E_{\text{tot}} - (E_{\text{Cu}} + E_{\text{inh}}) \quad (2)$$

式中:  $E_{\text{ads}}$  是TNBT分子在Cu(111)表面的吸附能;  $E_{\text{binding}}$  是TNBT分子与Cu(111)表面的结合能;  $E_{\text{tot}}$  是系统总能量;  $E_{\text{Cu}}$  是Cu晶体的总能量;  $E_{\text{inh}}$  是TNBT分子的自由能。

计算结果表明, TNBT分子的平均吸附能量  $E_{\text{ads}}$  为  $-155.1 \text{ kcal/mol}$ , 较 JGB 分子<sup>[14]</sup> 高出约  $-6 \text{ kcal/mol}$ 。这表明, TNBT分子与铜表面之间具有较强的成键能力, 能够紧密地吸附在铜表面上, 形成一层牢固的吸附膜, 从而有效阻碍该区域的铜沉积。这一结果解释了TNBT分子能够单独作为抑制剂的原因, 其较强的吸附能力是其铜沉积抑制作用的关键因素。

为了深入理解上述吸附基团与铜界面的吸附特性, 本研究采用径向分布函数(RDF)计算了参与吸附的N、C、O原子与铜表面之间的相互作用, 结果如图3所示。研究表明<sup>[15]</sup>, 当RDF峰值出现在  $0.1 \sim 0.35 \text{ nm}$  范围时, 表明该吸附过程为化学吸附; 而当

RDF峰出现在大于  $0.35 \text{ nm}$  的距离时, 则表示该吸附过程为物理吸附。从图中可以看出, N、C、O原子与铜表面原子的RDF峰值位于  $0.29 \sim 0.32 \text{ nm}$  之间, 这表明TNBT分子的吸附过程属于化学吸附。该化学吸附行为显著增强了TNBT分子的吸附能力, 也是TNBT分子与Cu(111)表面具有较高相互结合能的原因。

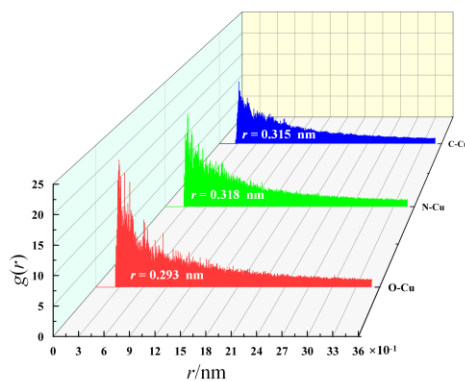


图 3 TNBT 分子吸附基团中的 O、N、C 原子在 Cu(111) 的 RDF

Fig.3 RDF of O, N, and C atoms in the adsorption group of TNBT molecule on Cu(111)



## 2.2 DFT 计算结果

根据前沿分子轨道理论<sup>[14,16]</sup>, 最高占据分子轨道能量( $E_{\text{HOMO}}$ )用于表征有机分子提供电子的能力, 较高的 $E_{\text{HOMO}}$ 值通常意味着更强的亲核能力, 分子更易受到 $\text{H}^+$ 等阳离子的攻击。与之相对的是, 最低未占分子轨道能量( $E_{\text{LUMO}}$ )表征有机分子接受电子的能力, 较低的 $E_{\text{LUMO}}$ 值对应更强的亲电子能力, 使分子更容易被 $\text{Cl}^-$ 等阴离子攻击。此外, 前沿分子轨道的能量间隙( $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ )是衡量有机分子与金属表面相互作用强度的重要指标。根据软硬酸碱理论(HSAB)<sup>[14]</sup>, 较小的 $\Delta E$ 值表明有机分子与金属铜表面之间具有更强的相互作用。为了深入分析 TNBT 分子的前沿分子轨道特性, 本研究对 MD 模拟中的初始 TNBT 分子构型(图 2(a))进行了 DFT 计算。根据前沿分子轨道数据(表 1), TNBT 分子的 $E_{\text{HOMO}}$ 和 $E_{\text{LUMO}}$ 数值与经典整平剂 JGB 分子<sup>[14]</sup>相似。然而, TNBT 分子的 $\Delta E$ 值比 JGB 分子低了 0.095 eV, 这表明 TNBT 能够更强烈地吸附在铜表面, 表现出比 JGB 更强的抑制作用。这一结果与 MD 模拟中计算得到的吸附能结论相一致, 进一步验证了 TNBT 分子的优越吸附性能。

表 1 TNBT 的前沿分子轨道信息

Tab.1 Frontier molecular orbital information of TNBT

添加剂	$E_{\text{HOMO}}/\text{eV}$	$E_{\text{LUMO}}/\text{eV}$	$\Delta E/\text{eV}$
TNBT	-6.64	-4.68	1.96

TNBT 分子的前沿分子轨道电子密度云分布情况如图 4 所示。从图 4(a)中可以观察到, HOMO 轨道主要分布于两个苯甲醚基团, 少部分分布在四氮唑基团。这表明, 苯甲醚基团和四氮唑基团中的 C、O、N 原子易受到阳离子的亲电攻击, 尤其是四氮唑基团中的 N 原子, 容易被 $\text{H}^+$ 攻击。这一现象与 Dow 等<sup>[11]</sup>的研究结果一致, 即在电镀过程中, TNBT 分子四氮唑基团中的 N 原子易受 $\text{H}^+$ 攻击, 进而发生电化学还原反应。此外, 这些区域的原子具有较强的供电子能力, 可与铜表面发生显著的相互作用, 从而增强 TNBT 分子的吸附能力<sup>[17]</sup>。从图 4(b)中可以观察到, LUMO 轨道主要分布在四氮唑基团中的 N 原子及与之相连的硝基苯基团上。由于 LUMO 轨道能够从铜金属中接受电子并形成反馈 $\pi$ 键<sup>[18]</sup>, 因此这些区域成为 TNBT 分子的重要吸附活性位点。通过这些活性位点, TNBT 分子能够与铜表面原子形成反馈 $\pi$ 键, 从而紧密吸附在铜表面。此外, LUMO 轨道

所在区域的基团也是负离子的攻击位点, TNBT 分子可能通过这些基团与吸附在阴极表面的 $\text{Cl}^-$ 离子相互作用, 进一步增强 TNBT 分子与铜表面的吸附能<sup>[10]</sup>。上述前沿分子轨道研究揭示了 TNBT 分子的反应活性位点, 并且所得的 TNBT 分子吸附位点信息与 MD 模拟结果高度一致。这表明, 前沿分子轨道计算在预测添加剂分子吸附活性位点方面具有较好的预测能力, 为理解添加剂分子与表面相互作用提供了有效的理论依据。

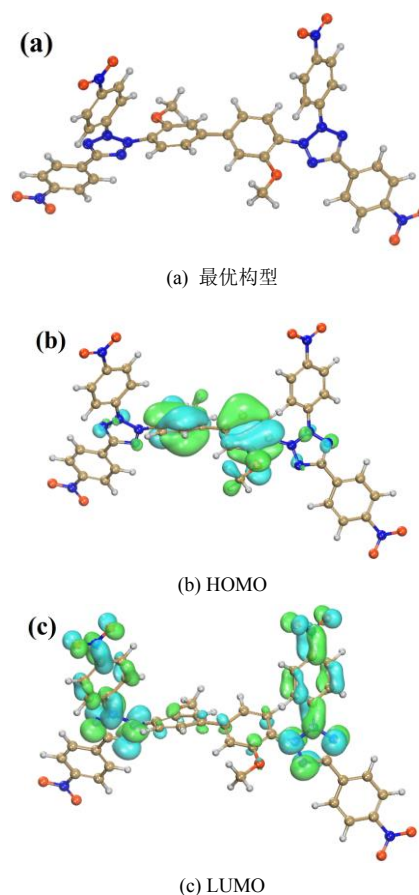


图 4 TNBT 分子的前沿分子轨道

Fig.4 The frontier molecular orbitals of TNBT molecular

上述的前沿分子轨道研究未涉及 TNBT 分子的吸附过程, 然而深入了解吸附过程中 TNBT 分子的前沿分子轨道分布对于揭示其吸附机制具有重要意义<sup>[17]</sup>。为此, 本文对吸附过程中的初始吸附(图 2(b))和平衡吸附(图 2(d))这两个关键构型进行了前沿分子轨道计算, 具体结果如图 5 所示。对于初始吸附构型, HOMO 轨道主要分布在两个苯甲醚基团, 尤其是最先与铜表面接触的甲醚基团(图 5(b))。这一结果表明, HOMO 轨道所在区域的基团具有较强的与铜表面相互作用的能力, 进而成为驱动 TNBT 分

子朝铜表面吸附的关键因素。此外, LUMO轨道的一部分分布在具有吸附倾向的硝基苯基团(图5(c)), 这一现象进一步验证了LUMO轨道分布区域是TNBT分子的另一重要吸附活性位点, 并且对吸附过程有一定促进作用。在平衡吸附构型中, HOMO

和LUMO轨道主要分布在已吸附于铜表面的基团(图5(e)~(f))。这一发现表明, TNBT分子的最终吸附作用是由HOMO和LUMO轨道的共同作用所驱动, 说明了分子在吸附过程中的电子转移和相互作用的重要性。

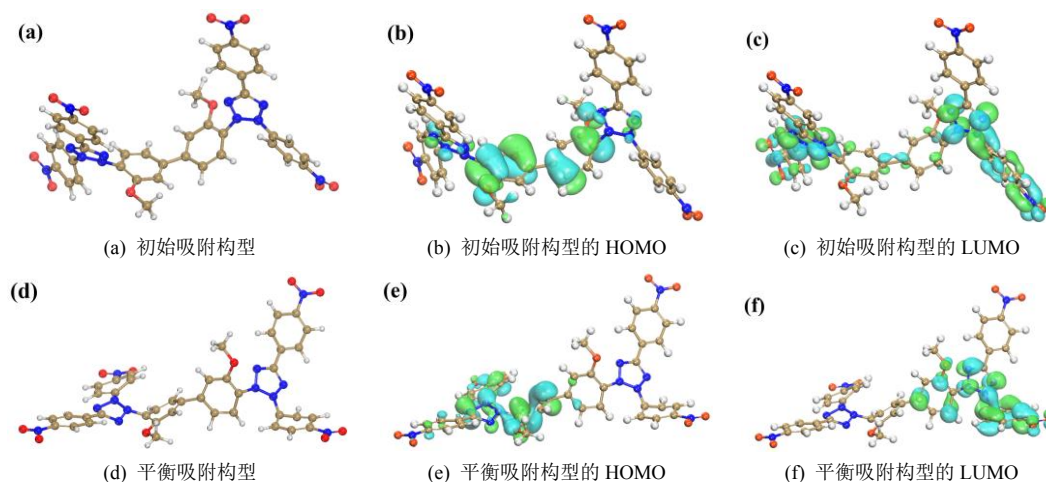


图5 TNBT分子不同吸附构型的前沿分子轨道

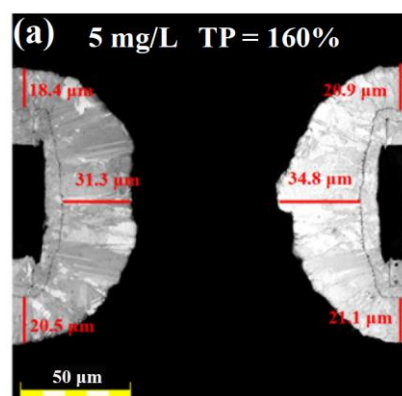
Fig.5 The frontier molecular orbitals of TNBT molecule under different adsorption configuration

### 2.3 通孔电镀铜结果

为了研究TNBT分子对通孔电镀TP值的影响, 本实验以TNBT作为单一抑制剂进行通孔电镀实验, 探讨了不同抑制剂浓度对电镀效果的影响, 如图6所示。从图中可见, 在无对流条件下, TNBT显著提升了通孔电镀TP值, 最高达到了910%。这一结果表明, TNBT在孔口及面板区域大量吸附, 而在孔内区域的吸附较少, 导致孔内外形成明显的抑制剂浓度梯度差。这种梯度差减弱了孔内的抑制效果, 从而促进了铜离子在孔中心的优先沉积, 实现了超高TP值电镀<sup>[19-20]</sup>。相比之下, 彭佳<sup>[21]</sup>采用多组分添加剂进行通孔高TP电镀铜时, 其最高TP值仅为400%; 类似地, Zhu等<sup>[22]</sup>使用碘硝基四唑紫(INT)作为单一抑制剂进行通孔高TP电镀铜时, 所获得的最高TP值仅为172%。这些结果充分表明, TNBT作为通孔电镀铜抑制剂, 在实现超高TP值电镀方面明显优于其它添加剂。

此外, 电镀结果表明, 电镀效果与TNBT浓度之间存在显著关联。一方面, 电镀TP值随着抑制剂浓度的变化而变化, 且最高电镀TP值出现在某一特定浓度(35 mg/L)。另一方面, 抑制剂浓度决定了面板电镀铜层的厚度, 其中低浓度抑制剂下的面板铜层厚度比高浓度的更厚。这一现象表明, 在较低浓度的抑制剂电镀液中, 抑制剂的传质速率较慢, 导致

孔口和面板区域的吸附量较少, 孔内外的浓度梯度较小, 从而产生较低的电镀TP值和较厚的面板铜层。相反, 在高浓度抑制剂电镀液中, 抑制剂的传质速率较快, 大量吸附在孔内外区域, 减少了浓度梯度差, 最终导致电镀TP值和面板铜层厚度的降低。因此, 只有通过优化抑制剂浓度, 才能获得最高的电镀TP值和适当的面板铜层厚度。然而, 在实际通孔电镀过程中, 通常电镀TP值在150%至200%范围内即可满足要求, 这可以通过缩短电镀时间来实现。由于高浓度抑制剂有助于获得超薄的面板铜层, 并提高电镀液的可控性, 因此, 建议在通孔电镀制造中选用50 mg/L浓度的TNBT作为抑制剂配方。



(a) 5 mg · L<sup>-1</sup> TNBT 电镀效果

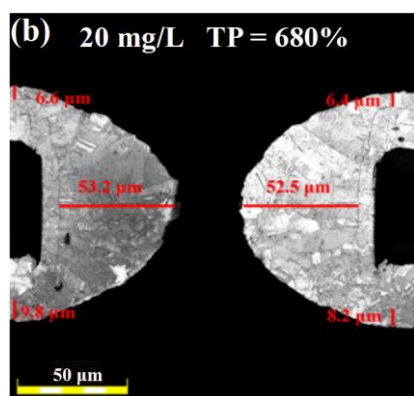
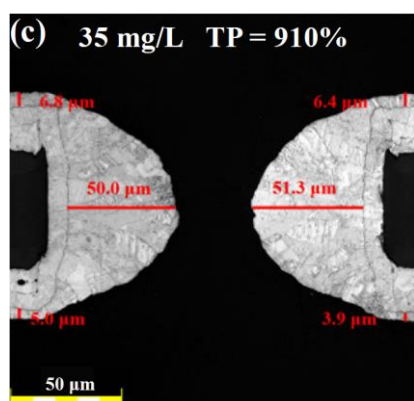
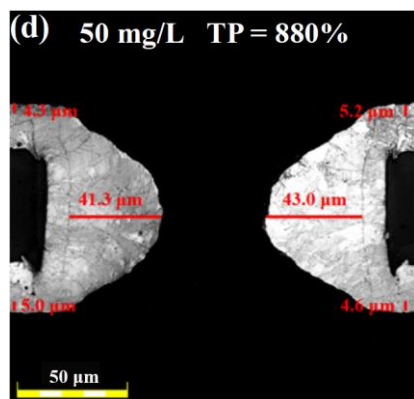
(b) 20 mg · L<sup>-1</sup> TNBT 电镀效果(c) 30 mg · L<sup>-1</sup> TNBT 电镀效果(d) 50 mg · L<sup>-1</sup> TNBT 电镀效果

图 6 不同 TNBT 浓度下的通孔电镀横截面的光学显微照片

Fig.6 Optical micrographs of the cross-sections of plated through-holes at different TNBT concentrations

### 3 结论

(1) 使用MD模拟研究了TNBT分子在Cu(111)表面的吸附行为, 得出了该抑制剂的吸附性质和吸附活性位点, 即TNBT分子主要通过苯甲醚和硝基苯基团与Cu(111)表面发生化学吸附作用。

(2) DFT计算结果表明, TNBT分子的前沿分子

轨道与其吸附活性位点密切相关。在初始吸附过程, TNBT分子的吸附行为主要由HOMO轨道驱动; 而在平衡吸附阶段, TNBT分子的吸附行为主要由HOMO和LUMO轨道共同作用。

(3) 电镀实验表明, 在无对流搅拌作用下, TNBT分子单独作为抑制剂能够显著提升了浅通孔的电镀TP值, 并且在35 mg/L时获得最高电镀TP值(910%)。

### 参考文献

- [1] Zhu Y M, Chen X, Chang Y, et al. Fabrication of double-sided FPC by hydrolyzing-doping-plating additive process[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 165(10): 494-499.
- [2] 侯文峰, 曾东颖, 敖以全. 基于柔性电路板材的PCB微钻优化[J]. 工具技术, 2015, 49(3): 32-35.
- [3] 兰岚, 王翀, 王朋举, 等. 新型酸铜电镀加速剂 MA 的应用研究[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(12): 64-70.
- [4] 夏威, 廖小茹, 洪捷凯, 等. 高电流密度通孔电镀铜用抑制剂的研究[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42(11): 43-49.
- [5] Wang C, An M, Yang P, et al. Prediction of a new leveler (N-butyl-methyl piperidinium bromide) for through-hole electroplating using molecular dynamics simulations[J]. Electrochemistry Communications, 2012 (18): 104-107.
- [6] Li X, Yin X, Li J, et al. Synthesis of coplanar quaternary ammonium salts with excellent electrochemical properties based on an anthraquinone skeleton and their application in copper plating[J]. Electrochimica Acta, 2023(437): 141541.
- [7] Jin L, Zheng A N, Wang M, et al. Insights into the synergistic effects of safranin in an acidic copper bath on through-hole void-free filling for high-quality electronics interconnection[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023(671): 131706.
- [8] Chang Y H, Tseng P L, Lin J C, et al. Communication-defect-free filling of high aspect ratio through vias in ultrathin glass[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2018, 166(1): 3155-3157.
- [9] Dow W P, Liu D H, Lu C W, et al. Through-hole filling by copper electroplating using a single organic additive[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2010, 14(1): 13-15.

- [10] Chen C H, Lu C W, Huang S M, et al. Effects of supporting electrolytes on copper electroplating for filling through-hole[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(17): 5954-5960.
- [11] Yan J J, Chang L C, Lu C W, et al. Effects of organic acids on through-hole filling by copper electroplating[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 109(11): 1-12.
- [12] Musa A Y, Mohamad A B, Takriff M S, et al. Electrochemical and quantum chemical studies on phthalhydrazide as corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2012, 38(2): 453-461.
- [13] Khaled K F. Experimental and molecular dynamics study on the inhibition performance of some nitrogen containing compounds for iron corrosion[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2010, 124(1): 760-767.
- [14] 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.
- [15] Iravani D, Esmaeili N, Berisha A, et al. The quaternary ammonium salts as corrosion inhibitors for X65 carbon steel under sour environment in NACE 1D182 solution: Experimental and computational studies[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023(656): 130544.
- [16] Gece G. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies[J]. *Corrosion science*, 2008, 50(11): 2981-2992.
- [17] Wang F, Le Y. Experiment and simulation of single inhibitor SH110 for void-free TSV copper filling[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 12108.
- [18] 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.
- [19] Ogutu P, Fey E, Dimitrov N. 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): 457-464.
- [20] Lin Y T, Wang M L, Hsu C F, et al. Through-hole filling in a Cu plating bath with functional insoluble anodes and acetic acid as a supporting electrolyte[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2013, 160(12): 3149-3153.
- [21] 彭佳. 电沉积构建印制电路薄介质型通孔互连的研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2017.
- [22] Wei X F, Zhu Q S, Guo J D, et al. Obtaining ultra-high throwing power in Cu electroplating of flexible printed circuit by fast consumption of a suppressor[J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2022, 26(1): 171-181.