

协同添加剂对电子电镀铜成核及 镀层形貌与结构的影响机制

金磊¹, 王赵云², 杨防祖³, 詹东平³

(1. 重庆市超常配位键工程与新材料技术实验室, 长江师范学院材料科学与工程学院, 重庆 408100;
2. 厦门大学电子科学与技术学院, 3. 固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院, 厦门 361005)

摘要 基于以1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)为协同添加剂、用于印制电路板(PCB)通孔均匀增厚的酸性硫酸铜电子电镀配方及工艺, 通过电化学计时电流法阐明了单一添加剂及各添加剂间协同作用对铜电结晶过程的影响机制. 聚乙二醇(PEG)破坏铜成核过程, 聚二硫丙烷磺酸钠(SPS)与PAN不影响铜成核行为的发生, PEG, SPS和PAN共同作用可进一步促进铜晶核的形成. 通过电化学原位拉曼光谱从分子层面证实了添加剂PEG和SPS均可促进PAN在铜电极表面吸附. 通过扫描电子显微镜分析了添加剂对铜镀层形貌的影响, 只有SPS可细化铜镀层颗粒, PEG, SPS和PAN协同作用有利于获得颗粒更加细小且均匀的铜镀层. 通过X射线衍射分析揭示了铜镀层晶面取向及添加剂吸附的晶面位点, PEG和PAN均易吸附于(111)晶面, 抑制(220)晶面择优; 而SPS易吸附于(220)晶面, 促进(220)晶面择优. PEG和SPS共同作用可使铜沿着(111), (200)和(220)晶面生长, (200)为相对的择优晶面. 3种添加剂间复杂的协同作用促使铜进一步沿(111)和(200)晶面择优生长.

关键词 电子电镀铜; 添加剂; 成核; 形貌; 择优取向; 协同作用

中图分类号 O646

文献标志码 A

doi: 10.7503/cju20240146

Influence Mechanism of Synergistic Additives on the Nucleation and Coating Morphology and Structure of Copper Electronic Plating

JIN Lei^{1*}, WANG Zhaoyun², YANG Fangzu³, ZHAN Dongping³

(1. Chongqing Key Laboratory of Extraordinary Bond Engineering and Advance Materials Technology (EBEAM), School of Materials Science and Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408100, China;
2. School of Electronic Science and Engineering, 3. State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract In this work, based on the acidic copper sulfate electronic plating formula and process for through-hole uniform thickening of printed circuit board (PCB) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) as a synergistic additive, the influence mechanism of the additives on the copper electro-crystallization process was clarified by using the electrochemical chronoamperometry. Polyethylene glycol (PEG) destroys the copper nucleation process, bis-(3-sulfopropyl) disulfide (SPS) and PAN do not affect the occurrence of copper nucleation behavior, and the synergic effects of PEG, SPS and PAN can further promote the formation of copper nuclei. Both PEG and SPS promote the adsorption of PAN on the copper surface confirmed through electrochemical *in situ* Raman spectroscopy. The effects of additives on the morphology of copper coating are analyzed by scanning electron microscopy. Only SPS can refine the copper coating particles, and the synergistic effects of PEG, SPS and PAN is beneficial to obtain copper coating with finer

收稿日期: 2024-03-27. 网络首发日期: 2024-07-02.

联系人简介: 金磊, 男, 博士, 讲师, 主要从事电子电镀、化学镀及金属电沉积等方面的研究. E-mail: lei jin@yznu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22132003, 21972118)和长江师范学院科研项目(批准号: 010730153)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22132003, 21972118) and the Research Funding Project of Yangtze Normal University, China (No. 010730153).

and more uniform particles. The crystal face orientation of copper coating and the crystal face sites adsorbed by additives are revealed by X-ray diffraction. Both PEG and PAN are easy to adsorb on the (111) crystal face and inhibit the (220) crystal face. SPS is easy to adsorb on the (220) crystal face and promotes the (220) crystal face to be preferred. The combined action of PEG and SPS can make copper grow along the (111), (200) and (220) crystal faces, and (200) is a relatively preferred crystal face. The complex synergistic effects among the three additives promote the preferential growth of copper along the (111) and (200) crystal faces.

Keywords Copper electronic plating; Additives; Nucleation; Morphology; Preferential orientation; Synergistic effect

电子与信息科学技术日新月异,正在使人类的生产生活方式发生深刻变革. 高端电子制造是电子与信息科学技术转化为生产力、服务国家战略安全和国民经济生活的重要支柱产业之一. 印制电路板(PCB)作为电子产品之母,其中的高密度互连(HDI)先进制造技术被广泛应用于5G通信、能源器件、可穿戴设备等领域^[1-6]. 孔金属化是实现HDI-PCB电子制造核心技术之一^[7-10]. 金属铜因其低电阻率($1.67 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$)和高抗电迁移能力被作为实现高质量金属化材料. 酸性硫酸盐电子电镀铜是孔金属化最普遍的工艺^[11,12].

在酸性硫酸铜电子电镀液中,除硫酸铜、硫酸和氯离子外,常见的有机添加剂依据作用效果不同,分为抑制剂、加速剂和整平剂3类. 若电子电镀液中不含有机添加剂,由于特殊几何结构导致的电流分布不均和复杂对流环境,铜在孔口处的沉积速率高于孔底部(或中部)的,盲孔填充易形成孔洞,通孔增厚易发生悬垂现象^[13-18]. 因此,在酸性硫酸铜电子电镀液中,引入多种有机添加剂调控铜在孔内部的沉积速率尤为重要. 通常,抑制剂为含氧聚合物[如聚丙二醇(PPG)和聚乙二醇(PEG)],其与氯离子、亚铜离子结合形成复合膜,提高铜离子还原过电位,抑制铜沉积速率^[19-23]. 加速剂为3-巯基-1-丙磺酸钠(MPS)和聚二硫丙烷磺酸钠(SPS). 在阴极表面,SPS与MPS在电极表面不断反复转化. MPS结合氯离子捕获镀液中铜离子形成电子桥,促进铜离子电还原^[24-29]. 通常,整平剂为含氮杂环分子[如健那绿(JGB)和二噻黑(DB)],其受扩散控制,并易吸附于阴极表面高电流密度区域,抑制铜沉积速率^[30-33]. 值得注意的是,一些不属于上述3类添加剂的有机物分子,通过与其它添加剂间的协同/拮抗作用,也能够实现高质量的孔金属化. 如Zheng等^[34]报道了对苯二酚与PEG和SPS协同作用,其能细化铜晶粒,提高通孔金属化均匀性. 我们研发了以1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN,图1)为协同添加剂的、用于PCB通孔均匀增厚的酸性硫酸铜电子电镀配方及工艺^[35]. 这一新体系工艺具有明显工业化应用的可行性,可实现铜镀层晶粒细化,并使铜均匀增厚分散能力达到优异的90.35%,且无悬垂现象^[36]. 尽管已有大量研究展示添加剂可助力实现PCB高质量金属化^[11,13-17],但由于在该特定微结构下的固/液表界面过程较为复杂,迄今,添加剂在表界面的作用及其协同机制仍未清晰. 因此,从分子层面上理解并揭示添加剂分子作用及协同机制十分必要. 此外,在满足通孔均匀增厚的基础上,铜层优越导电性能的保证也至关重要. 铜层导电性能与添加剂调控下的铜电结晶成核及镀层形貌与结构紧密相关. 晶粒尺寸越小,晶界越少,铜晶面择优度高,可促进金属铜内部电子传输,铜电学性能越优越.

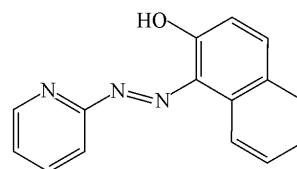


Fig. 1 Molecular structure of PAN

本文通过电化学计时电流法阐明了单一添加剂及各添加剂间协同作用对铜电结晶过程的影响机制. 通过电化学原位拉曼光谱,揭示了添加剂在阴极表面的协同作用机制. 通过扫描电子显微镜分析了添加剂对铜镀层形貌的影响. 通过X射线衍射揭示了铜镀层晶面取向及添加剂吸附的晶面位点.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

五水合硫酸铜($CuSO_4 \cdot 5H_2O$)、硫酸(H_2SO_4)、盐酸(HCl)、氯化钾(KCl)、硫酸钾(K_2SO_4)和铝箔(Al),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;聚乙二醇-8000(PEG-8000)、聚二硫丙烷磺酸钠(SPS)

和1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN), 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 超纯水(电阻率18.2 MΩ·cm).

CHI760型电化学工作站(上海辰华仪器有限公司); XploRA型拉曼光谱仪(Raman, 日本堀场仪器有限公司); S-4800型扫描电子显微镜(SEM, 加速电压15 kV, 日本日立公司); Ultima-IV型X射线衍射仪(XRD, Cu Kα靶, 波长0.15406 nm, 日本理学公司); SQ 240型超纯水机(德国默克公司); JC-500-3/D型磁控溅射镀膜机(成都真空机械厂).

1.2 实验过程

1.2.1 电子电镀铜镀液组成和工艺参数 电子电镀铜基础液(Virgin makeup solution, VMS)组成为75 g/L CuSO₄·5H₂O, 180 g/L H₂SO₄和60 mg/L Cl⁻. 添加剂组成为500 mg/L PEG-800, 1 mg/L SPS和3 mg/L PAN. 阴极基材为物理气相沉积20 nm金层的铝箔. 电子电镀前, 基材需经过浸酸处理30 s(质量分数5% H₂SO₄). 电镀电流密度为2 A/dm², 电镀后需取出用超纯水清洗并烘干.

1.2.2 电化学性能测试 计时电流实验由电化学工作站完成. 实验使用三电极体系, 工作电极为直径3 mm的铜电极, 参比电极为Hg/Hg₂SO₄(饱和K₂SO₄溶液)电极, 对电极为铂电极. 电化学实验前需将工作电极先后用0.5和0.05 μm的Al₂O₃抛光粉打磨3 min, 并依次置于无水乙醇和超纯水中超声清洗3 min. 阶跃电位分别为-0.60, -0.65和-0.70 V.

1.2.3 电化学原位拉曼光谱测试 电化学原位拉曼光谱实验由拉曼光谱仪结合电化学工作站完成. 激光波长为638 nm, 激光强度约为9.98 mW. 工作电极为直径3 mm的铜电极, 参比电极为Hg/Hg₂SO₄(饱和K₂SO₄溶液)电极, 对电极为环状的铂丝电极. 工作电极进行粗化处理可增强拉曼光谱信号. 在0.1 mol/L KCl溶液中, 铜电极由开路电位阶跃至-0.4 V(*vs.* 饱和Ag/AgCl电极), 维持15 s; 随后阶跃至0.4 V, 维持5 s; 最后再次阶跃至-0.4 V, 维持60 s. 整个过程重复5次, 直至铜电极表面为暗棕色. 为了进一步提高添加剂的检测灵敏度, 降低硫酸铜和硫酸浓度. 基础电解液(Base electrolyte, BE)组成为0.75 g/L CuSO₄·5H₂O, 1.8 g/L H₂SO₄和60 mg/L Cl⁻. 添加剂浓度保持不变. 电位扫描范围为-0.50~-0.80 V, 阶跃电位为0.10 V.

2 结果与讨论

2.1 添加剂对铜电结晶成核的影响

为了研究单一添加剂对铜电结晶过程的影响, 进行不同阶跃电位下的计时电流实验(图2). 图2(A)~(D)分别为VMS, VMS+PEG, VMS+SPS和VMS+PAN的计时电流曲线. 当施加某一阶跃电位后, 在极短时间内产生较大电流并迅速减小, 这归因于双电层的瞬时充电. 随着时间的延长, 除VMS+PEG外, VMS, VMS+SPS和VMS+PAN中的电流密度均先增加至峰值(j_m , 对应的时间为 t_m), 再逐渐减小直至趋于平稳. 这源于晶核的不断形成以及晶核的生长, 电流密度逐渐增大; 晶核数目不断增多, 晶核扩散区域不断重叠, 电流密度达到峰值; 扩散区域完全重叠后, 无成核位点供新核生成, 仅存在晶核生长, 电流密度逐渐降低直至趋于平稳. 以上结果表明, PEG破坏原本VMS中铜电沉积成核过程, 铜可能沿基底外延生长; SPS和PAN均不改变VMS中铜电沉积成核的现象. 由图2(A), (C)和(D)可见, 沉积时间未达到 t_m 时, 铜电沉积的初始阶段主要受电荷转移过程控制; 沉积时间超过 t_m 时, 铜的成核受到扩散过程的控制. 阶跃电位越负, 成核峰电流对应的时间缩短, 这表明电位越负(过电位增加)有利于铜成核行为发生. 表1示出了不同阶跃电位下最大成核电流密度 j_m 和对应时间 t_m .

同样, 采用计时电流实验研究了多种添加剂协同作用对铜电结晶过程的影响, 结果如图3所示. 图3(A)~(D)分别为VMS+PEG+SPS, VMS+PEG+PAN, VMS+SPS+PAN和VMS+PEG+SPS+PAN的计时电流曲线. 由图3(A)和(D)可见, 由于PEG的存在, 在较正的阶跃电位下, 铜电沉积不经历成核过程; 在较负的阶跃电位下, 铜电沉积出现成核现象. 与图2(B)结果相比, 这表明SPS与PEG间存在竞争吸附关系. 在高过电位下, SPS占据原PEG吸附位点, 促进铜电结晶成核的过程. 由图3(B)可见, 无明显峰值电流, 说明PAN无法替代已吸附的PEG. 由图3(C)可见, VMS+SPS中继续加入PAN, t_m 增加[相较

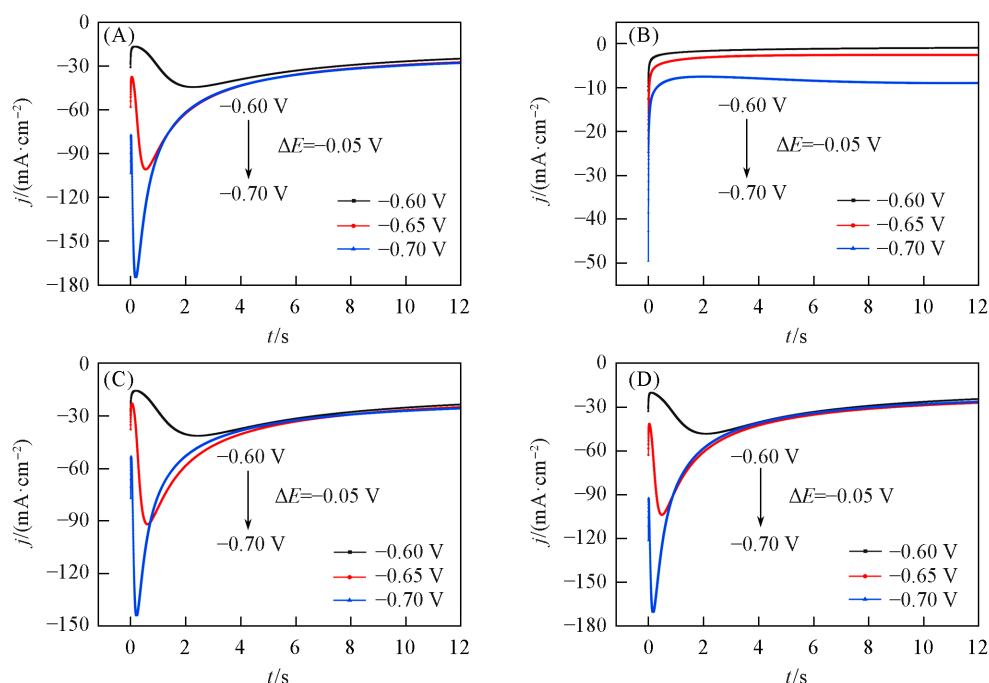


Fig. 2 Chronoamperometry curves of a single additive of VMS(A), VMS+PEG(B), VMS+SPS(C) and VMS+PAN(D)

Table 1 Maximum nucleation current(j_m) and the corresponding time(t_m) at different step potentials

Electrolyte	E/V	$j_m/(mA \cdot cm^{-2})$	t_m/s	Electrolyte	E/V	$j_m/(mA \cdot cm^{-2})$	t_m/s
VMS	-0.60	-44.39	2.24	VMS+PAN	-0.60	-48.39	2.08
	-0.65	-100.60	0.55		-0.65	-103.80	0.49
	-0.70	-174.66	0.19		-0.70	-170.45	0.17
VMS+SPS	-0.60	-41.42	2.41	VMS+SPS +PAN	-0.60	-22.65	5.55
	-0.65	-91.84	0.61		-0.65	-72.31	0.92
	-0.70	-143.86	0.21		-0.70	-137.40	0.27

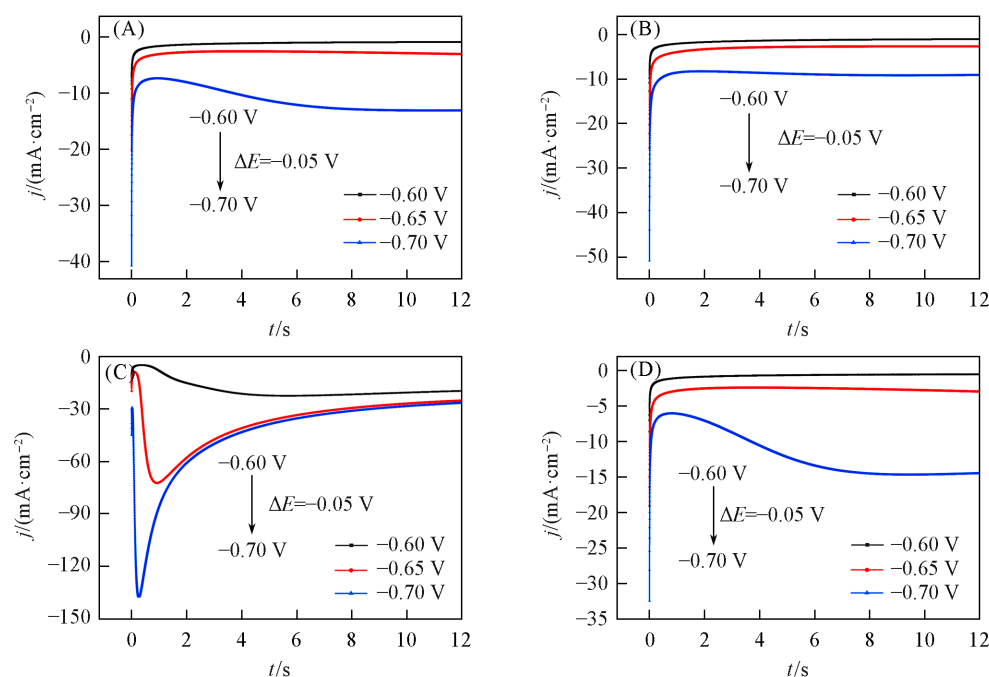


Fig. 3 Chronoamperometry curves of multiple additives of VMS+PEG+SPS(A), VMS+PEG+PAN(B), VMS+SPS+PAN(C) and VMS+PEG+SPS+PAN(D)

于图2(C)], 这表明SPS与PAN间具有拮抗作用, 抑制铜晶核的形成. 值得注意的是, 当VMS+PEG+SPS中继续加入PAN[图3(D)], t_m 缩短[相较于图3(A)], 这表明3种添加剂间复杂的协同作用可进一步促进铜晶核的形成.

为了研究铜在电极表面的成核生长规律, 上述计时电流曲线被进一步处理分析. 根据SH模型^[37], 金属成核由溶液中电活性离子的扩散控制时, 存在瞬时成核[式(1)]和连续成核[式(2)]两种机制:

$$(j/j_m)^2 = 1.9542/(t/t_m) \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2 \quad (1)$$

$$(j/j_m)^2 = 1.2254/(t/t_m) \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)]\}^2 \quad (2)$$

图4给出了铜电结晶实验的无因次 $(j/j_m)^2-t/t_m$ 关系曲线以及瞬时成核和连续成核模型的理论曲线. 由图4(A)可见, 阶跃电位的负移几乎不改变铜成核的模式, VMS中的铜偏向于连续成核. 由图4(B)可见, SPS的单独引入进一步促进铜向着连续成核模式进行. 由图4(C)可见, PAN的单独引入使得铜成核过程发生改变. 在低过电位下, 铜为连续成核; 在高过电位下, 铜成核方式有向瞬时成核转变的趋势. 由图4(D)可见, 由于SPS和PAN的共同作用, 在低过电位下, 铜为瞬时成核; 在高过电位下, 铜成核方式有向连续成核转变的趋势. 在瞬时成核模式下, 由于无二次成核, 晶核不断增大易导致晶粒粗大、镀层松散; 在连续成核模式下, 由于二次成核, 新晶核对原晶核生长具有抑制作用, 有利于致密镀层的形成^[38].

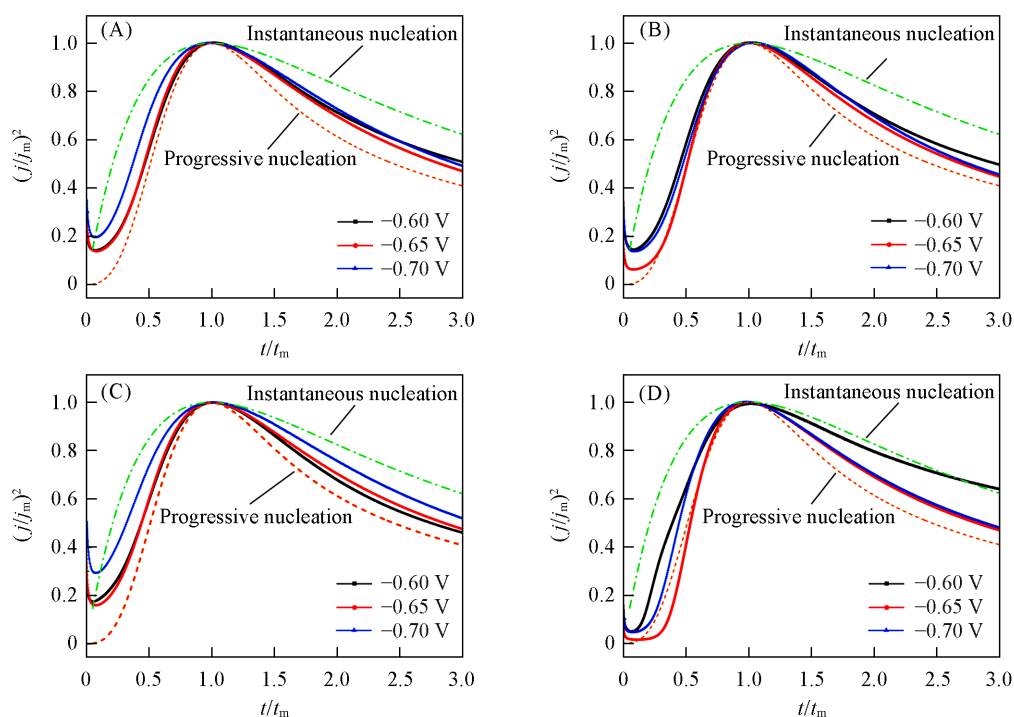


Fig. 4 Theoretical curves of instantaneous and progressive nucleation models with three-dimensional nuclei growth and experimental curves of copper electro-crystallization of VMS(A), VMS+SPS(B), VMS+PAN(C) and VMS+SPS+PAN(D)

2.2 添加剂在铜电极表面的吸附行为

电化学原位拉曼光谱有利于从分子尺度揭示添加剂在电极表面的吸附行为. 图5(A)~(D)分别为BE, BE+PAN, BE+PEG+PAN和BE+SPS+PAN的原位拉曼光谱, 表2列出了相应的特征峰归属. 由图5(A)可见, 特征峰A, B, C和D分别位于302, 898, 982和1180 cm^{-1} 处, 分别归属于 $\nu(\text{Cu}-\text{Cl})$, $\nu(\text{S}-\text{OH})$, $\nu(\text{SO}_4^{2-})$ 和 $\nu(\text{SO}_2)$ ^[20,39]. 由图5(B)可见, 由于PAN的引入, 出现一个新的特征峰E, 位于617 cm^{-1} 处, 归属于PAN中萘酚环的 $\delta(\text{CCC})_n$ ^[40]. 由图5(C)可见, 当PEG和PAN共同存在于电解液中时, 出现了5个新的特征峰(F, G, H, I和J), 分别位于598, 689, 725, 836和1233 cm^{-1} 处. 598和

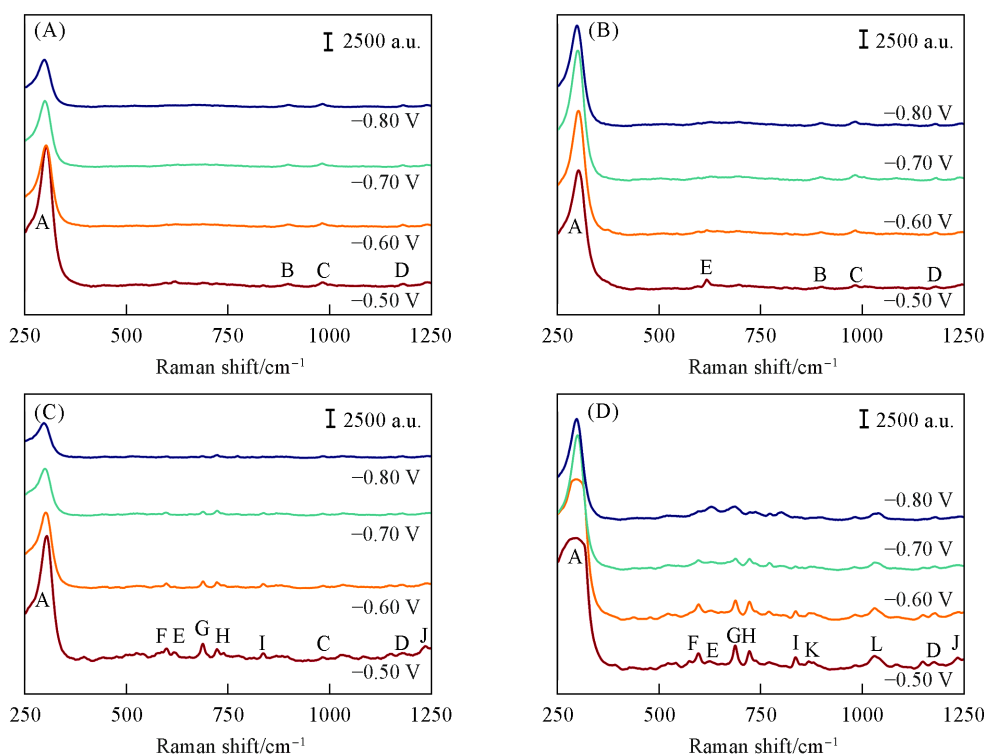


Fig. 5 Electrochemical *in situ* Raman spectra during cathodic staircase voltammetry of BE(A), BE+PAN(B), BE+PEG+PAN(C) and BE+SPS+PAN(D)

Table 2 Raman vibrational mode assignments

Chemical	Peak	Raman shifts/cm ⁻¹	Assignment	Ref.	Chemical	Peak	Raman shifts/cm ⁻¹	Assignment	Ref.
Cl	A	302	$\nu(\text{Cu}-\text{Cl})$	[39]	PAN	G	689	$\delta(\text{CCC})_n$	[40]
H ₂ SO ₄	B	898	$\nu(\text{S}-\text{OH})$	[20, 39]		H	725	$\delta(\text{CN}=\text{N})$	[40]
	C	982	$\nu(\text{SO}_4^{2-})$	[20, 39]		I	836	$\delta(\text{CCC})_p$	[40]
	D	1180	$\nu(\text{SO}_2)$	[20, 39]		J	1233	$\nu(\text{CN})$	[40]
PAN	E	617	$\delta(\text{CCC})_n$	[40]	SPS	K	868	$\nu(\text{CC})$	[39]
	F	598	$\delta(\text{CCC})_n$	[40]					

689 cm⁻¹处的特征峰分别归属于PAN中萘酚环的 $\delta(\text{CCC})_n$ 和 $\delta(\text{CCC})_n$; 725 cm⁻¹处的特征峰归属于PAN中 $\delta(\text{CN}=\text{N})$; 836 cm⁻¹处的特征峰归属于PAN中吡啶环的 $\delta(\text{CCC})_p$; 1233 cm⁻¹处的特征峰归属于PAN中 $\nu(\text{CN})$ ^[40]. 尽管未出现属于PEG的特征峰, 但新出现的5个特征峰属于PAN, 与图5(B)相比, 结果表明, PEG可促进PAN的吸附. 由图5(D)可见, 当SPS和PAN共同存在于电解液中时, 除前述5个特征峰依旧存在, 还出现两个新特征峰K和L, 分别位于868和1030 cm⁻¹处, 均归属于SPS中的 $\nu(\text{CC})$ ^[39]. 这表明SPS同样可促进PAN的吸附. 值得注意的是, 在302 cm⁻¹处的特征峰A变宽, 这可能是由于Cl与SPS中磺酸根共吸附在铜表面所致. 此外, 随着电位的负移, 峰强度逐渐减弱, 这是添加剂分子逐渐脱附所致.

2.3 添加剂对铜镀层形貌的影响

单一添加剂和多种添加剂协同对铜镀层形貌的影响分别如图6和图7所示. 由图6(A)可见, 由VMS中所获铜层粗糙, 颗粒尺寸分布不均(约为200~800 nm); 单独加入PEG, 铜层更粗糙且颗粒分布不均(约为500~1300 nm)[图6(B)]; 单独加入SPS, 铜层粗糙度急剧减小, 颗粒分布较均匀(约100~200 nm)[图6(C)]; 单独加入PAN, 铜层同样粗糙且颗粒分布不均(约200~1100 nm)[图6(D)]. 以上结果表明, 只有SPS可细化铜镀层颗粒, PEG或PAN的单独加入均使铜镀层颗粒进一步粗糙. 由

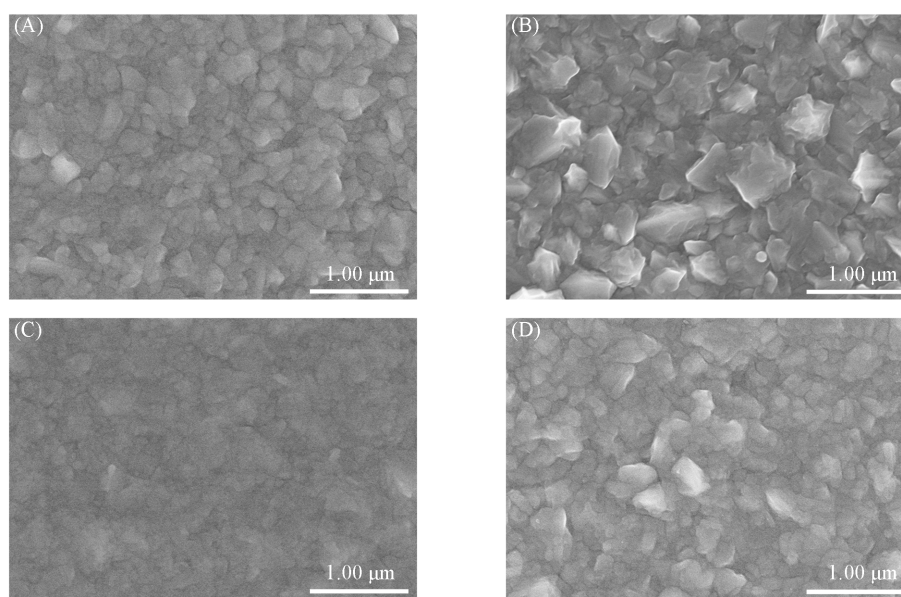


Fig. 6 SEM images of copper coating with a single additive of VMS(A), VMS+PEG(B), VMS+SPS(C) and VMS+PAN(D)

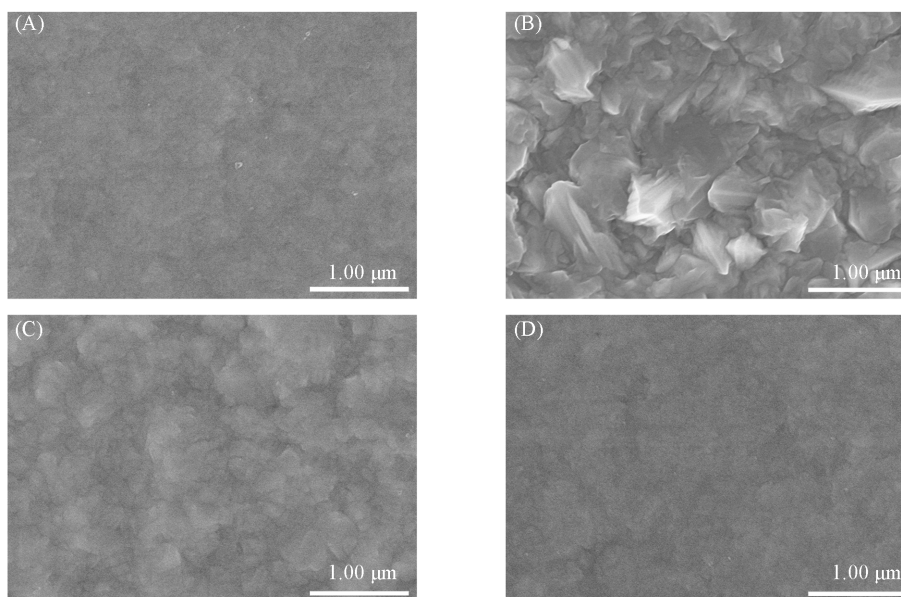


Fig. 7 SEM images of copper coating with multiple additives of VMS+PEG+SPS(A), VMS+PEG+PAN(B), VMS+SPS+PAN(C) and VMS+PEG+SPS+PAN(D)

图7(A)和(D)可见, PEG和SPS共同存在以及PEG, SPS和PAN共同存在, 均促使所获铜层致密, 颗粒非常细致; 仅PEG和PAN共同存在, 铜层更加粗糙且颗粒分布不均(约600~1500 nm)[图7(B)]; SPS和PAN共同存在, 铜层粗糙度介于单独SPS和单独PAN作用下的粗糙度之间[图7(C)]. 上述结果表明, SPS和PEG, PAN三者共同协同作用有利于获得致密的铜镀层.

2.4 添加剂对铜镀层结构的影响

表3列出了相应的铜晶面织构系数, 织构系数可由下式获得:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\sum I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}} \quad (3)$$

式中: $TC(\%)$ 为织构系数; hkl 为晶面指数; $I_{(hkl)}(s^{-1})$ 为镀层晶面衍射强度; $I_{0(hkl)}(s^{-1})$ 为标准铜晶面衍射强度.

Table 3 TC of copper coating with a single additive at different time

Electrolyte	t/min	TC(%)			Electrolyte	t/min	TC(%)		
		(111)	(200)	(220)			(111)	(200)	(220)
VMS	1	100	0	0	VMS+SPS	1	100	0	0
	2	93.3	6.7	0		2	57.5	10.3	32.2
	5	46.7	16.6	36.7		5	13.7	8.7	77.6
	10	8.4	7.1	84.5		10	2.3	1.8	95.9
VMS+PEG	1	100	0	0	VMS+PAN	1	100	0	0
	2	68.2	31.8	0		2	89.4	10.6	0
	5	46.0	17.2	36.8		5	69.7	9.3	21.0
	10	60.0	6.7	33.3		10	60.1	6.9	33.0

图8示出了单一添加剂作用下的XRD谱图,在VMS中,铜沿(111)晶面择优生长,随着时间延长,(111)晶面衍射强度先增强后减弱[图8(A)],同时,铜转变为沿(220)晶面择优生长;在VMS+PEG和VMS+PAN中,铜始终沿(111)晶面择优生长,表明PEG和PAN均易吸附于(111)晶面,抑制(220)晶面择优[图8(B)和(D)];在VMS+SPS中,铜仍先沿(111)晶面择优生长,随着时间延长,转变为沿(220)晶面择优生长[图8(C)].通过比较织构系数,相较于基础液,SPS促进(220)晶面择优生成,表明SPS易吸附于(220)晶面.

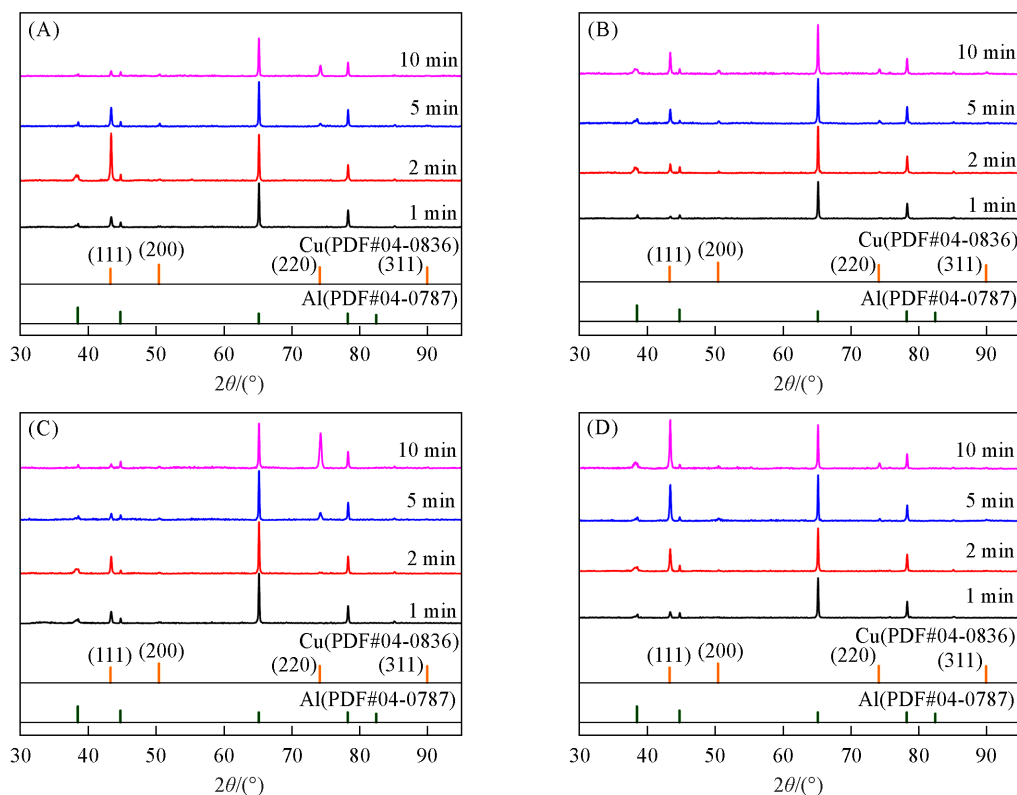


Fig. 8 XRD patterns of copper coating with a single additive of VMS(A), VMS+PEG(B), VMS+SPS(C) and VMS+PAN(D)

图9示出了多种添加剂作用下的XRD谱图,表4列出了相应的铜晶面织构系数.如图9(A)所示,在VMS+PEG+SPS中,铜沿(111),(200)和(220)晶面生长,(200)为相对的择优晶面,这可能是PEG和SPS共同缔合作用,并主要吸附于(200)晶面所致;由图9(B)可见,在VMS+PEG+PAN中,铜初期沿(111)晶面择优生长,随着时间延长,转变为沿(220)晶面择优生长,相较于基础液,(220)晶面择优被抑制;由图9(C)可见,在VMS+SPS+PAN中,铜初期也沿(111)晶面择优生长,随着时间延长,转变为沿(220)晶面择优生长,相较于基础液,(220)晶面择优被促进;由图9(D)可见,在VMS+PEG+SPS+PAN中,铜沿(111),(200)和(220)晶面生长,(111)和(200)为择优晶面,且(200)晶面择优时间延缓.

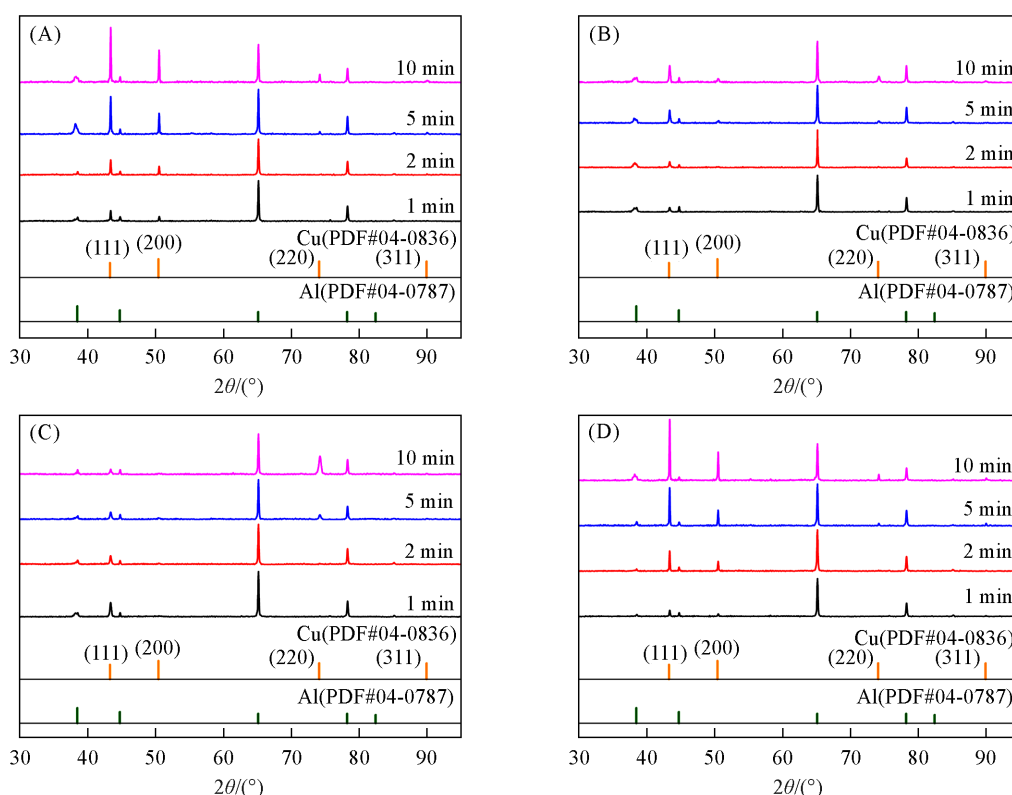


Fig. 9 XRD patterns of copper coating with multiple additives of VMS+PEG+SPS(A), VMS+PEG+PAN(B), VMS+SPS+PAN(C) and VMS+PEG+SPS+PAN(D)

Table 4 TC of copper coating with multiple additives at different time

Electrolyte	<i>t</i> /min	TC (%)			Electrolyte	<i>t</i> /min	TC (%)		
		(111)	(200)	(220)			(111)	(200)	(220)
VMS+PEG+SPS	1	50.5	49.5	0	VMS+SPS+PAN	1	100	0	0
	2	44.6	55.4	0		2	78.5	21.5	0
	5	39.1	46.4	14.6		5	21.0	8.5	70.5
	10	33.3	42.6	24.1		10	5.0	2.1	92.9
VMS+PEG+PAN	1	100	0	0	VMS+PEG+SPS+PAN	1	52.4	47.6	0
	2	77.4	22.6	0		2	50.4	49.6	0
	5	45.3	18.2	36.5		5	45.3	39.8	14.9
	10	30.8	14.6	54.7		10	39.9	40.3	19.8

3 结 论

借助电化学方法分别阐明了单一添加剂及多种添加剂间协同作用对铜电结晶过程的影响机制。PEG破坏铜成核过程, SPS与PAN不影响铜成核行为的发生, PEG, SPS和PAN共同作用可进一步促进铜晶核的形成。通过电化学原位拉曼光谱证实了添加剂PEG和SPS均可促进PAN在铜电极表面吸附。通过SEM和XRD揭示了各添加剂对铜镀层形貌与结构的影响。3种添加剂间复杂的协同作用有利于铜沿(111)和(200)晶面择优生长, 且获得颗粒细小均匀的铜镀层。研究结果进一步从分子层面分析了协同添加剂表界面过程, 以及添加剂作用下铜电结晶成核及镀层形貌与结构的变化, 有助于指导电子电镀铜配方及工艺的研发, 具有重要的科学意义。

参 考 文 献

- [1] Chen Y., He W., Chen X., Wang C., Tao Z., Wang S., Zhou G., Moshrefi-Torbati M., *Electrochim. Acta*, **2014**, *120*, 293—301
[2] Chen Y., Chen Y., Wang J., Zhu K., Jia L., Wang S., He W., Chen Q., Miao H., Zhou J., *Composites. Part B*, **2019**, *158*, 400—405

- [3] Jin L., Li W. Q., Wang Z. Y., Yang J. Q., Zheng A. N., Yang F. Z., Zhan D., Wu D. Y., Tian Z. Q., *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **2022**, *10*(43), 14204—14211
- [4] Chen Y., Yan D., Jin X., Zeng Y., Zhang D., Liu Z., He W., Wang S., Wang Z., Liu Y., Zhang W., Huang Y., *Appl. Surf. Sci.*, **2019**, *491*, 206—215
- [5] Guijt R. M., Armstrong J. P., Candish E., Lefleur V., Percey W. J., Shabala S., Hauser P. C., Breadmore M. C., *Sens. Actuators B*, **2011**, *159*(1), 307—313
- [6] Lee H., Tsai S. T., Wu P. H., Dow W. P., Chen C. M., *Mater. Charact.*, **2019**, *147*, 57—63
- [7] Lai Z., Wang S., Wang C., Hong Y., Zhou G., Chen Y., He W., Peng Y., Xiao D., *Comput. Mater. Sci.*, **2018**, *147*, 95—102
- [8] Jayaraju N., Barstad L., Niazimbetova Z., Rzeznik M., Lin M., Yee D., *10th International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference (IMPACT), IEEE*, **2015**, 161—164
- [9] Özkök M., Lamprecht S., Özkök A., Chien S., Hübner H., Ohde C., *13th International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference (IMPACT), IEEE*, **2018**, 83—88
- [10] Lee J. M., West A. C., *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, *152*(10), C645—C651
- [11] Wang Z. Y., Jin L., Yang J. Q., Li W. Q., Zhan D., Yang F. Z., Sun S. G., *J. Electrochem.*, **2021**, *27*(3), 316—331
- [12] Zhang Y., An M., Yang P., Zhang J., *Electrocatalysis*, **2021**, *12*, 619—627
- [13] Lai Z., Wang S., Wang C., Hong Y., Chen Y., Zhang H., Zhou G., He W., Ai K., Peng Y., *Electrochim. Acta*, **2018**, *273*, 318—326
- [14] Li J., Zhou G., Hong Y., Wang C., He W., Wang S., Chen Y., Wen Z., Wang Q., *ACS Omega*, **2020**, *5*(10), 4868—4874
- [15] Lv J., Zhao X., Jie X., Li J., Wei X., Chen B., Hong G., Wu W., Wang L., *ChemElectroChem*, **2019**, *6*(13), 3254—3263
- [16] Zheng L., He W., Zhu K., Wang C., Wang S., Hong Y., Chen Y., Zhou G., Miao H., Zhou J., *Electrochim. Acta*, **2018**, *283*, 560—567
- [17] Wang Z. Y., Jin L., Li G., Yang J. Q., Li W. Q., Zhan D. P., Jiang Y. X., Yang F. Z., Sun S. G., *Electrochim. Acta*, **2022**, *410*, 140018
- [18] Braun T. M., Josell D., John J., Moffat T. P., *J. Electrochem. Soc.*, **2019**, *167*(1), 013510
- [19] Kelly J. J., West A. C., *J. Electrochem. Soc.*, **1998**, *145*(10), 3472—3476
- [20] Feng Z. V., Li X., Gewirth A. A., *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*(35), 9415—9423
- [21] Bozzini B., D'Urzo L., Mele C., *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, *152*(4), C255—C264
- [22] Rooney R. T., Jha H., Rohde D., Schmidt R., Gewirth A. A., *J. Electrochem. Soc.*, **2019**, *166*(13), D551—D558
- [23] Kim H. C., Kim M. J., Kim J. J., *J. Electrochem. Soc.*, **2018**, *165*(3), D91—D93
- [24] Dow W. P., Huang H. S., Yen M. Y., Chen H. H., *J. Electrochem. Soc.*, **2005**, *152*(2), C77—C88
- [25] Dow W. P., Chiu Y. D., Yen M. Y., *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, *156*(4), D155—D167
- [26] Bozzini B., D'Urzo L., Romanello V., Mele C., *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, *153*(4), C254—C257
- [27] Kunitomo M., Yamaguchi F., Yanagisawa M., Homma T., *J. Electrochem. Soc.*, **2019**, *166*(6), D212—D217
- [28] Schmitt K. G., Schmidt R., Gaida J., Gewirth A. A., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2019**, *21*(30), 16838—16847
- [29] Hoang V. H., Kondo K., *J. Electrochem. Soc.*, **2017**, *164*(9), D564—D572
- [30] Bozzini B., Mele C., D'Urzo L., Romanello V., *J. Appl. Electrochem.*, **2006**, *36*, 973—981
- [31] Li Y. B., Wang W., Li Y. L., *J. Electrochem. Soc.*, **2009**, *156*(4), D119—D124
- [32] Hai N., Huynh T., Fluegel A., Mayer D., Broekmann P., *Electrochim. Acta*, **2011**, *56*(21), 7361—7370
- [33] Wang X., Wang K., Xu J., Li J., Lv J., Zhao M., Wang L., *Dyes Pigm.*, **2020**, *181*, 108594
- [34] Zheng L., Wang C., Cai D., Huang Y., Adi K., Hong Y., Chen Y., Zhou G., Armini S., Gendt S. D., Wang S., He W., *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **2020**, *112*, 130—136
- [35] Sun S. G., Wang Z. Y., Jin L., Yang J. Q., Li W. Q., Yang F. Z., *A Combined Additive of Acidic Sulfate Copper Electroplating for PCB Through-hole Metal Thickening*, CN 113337857, 2022-06-21(孙世刚, 王赵云, 金磊, 杨家强, 李威青, 杨防祖. 一种用于PCB通孔金属加厚的酸性硫酸盐电镀铜组合添加剂, CN 113337857, 2022-06-21)
- [36] Jin L., Wang Z. Y., Cai Z. Y., Yang J. Q., Zheng A. N., Yang F. Z., Wu D. Y., Zhan D., *J. Ind. Eng. Chem.*, **2023**, *125*, 269—276
- [37] Scharifker B., Hills G., *Electrochim. Acta*, **1983**, *28*(7), 879—889
- [38] Tu X., Zhang Y., Wang D., An M., Liu A., Zhang J., Yang P., *J. Electrochem. Soc.*, **2020**, *167*(2), 022506
- [39] Schmitt K. G., Schmidt R., von-Horsten H. F., Vazhenin G., Gewirth A. A., *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 23453—23462
- [40] Drożdżewski P. M., *Spectrochim. Acta A*, **1988**, *44*, 1297—1307

(Ed.: Y, K, S)