

封孔镀铜过程中 JGB 作用机理研究

李亚冰 王 为* 李永磊

(天津大学化工学院, 天津 300072)

摘要: 采用极化曲线和电化学交流阻抗法测试, 研究了封孔镀铜过程中整平剂 JGB 的作用机理, 同时利用质谱和液体核磁共振谱确定了通电过程中 JGB 分解产物 A 的结构。结果表明, JGB 是一种非常不稳定的物质, 在较低的阴极极化电位下 JGB 通过断开 -N=N- 双键同时加氢来实现它向产物 A 的转化, 转化过程中 JGB 从电极表面脱附。相对 JGB 而言, 产物 A 比较稳定, 它在阴极表面的吸附强度随电位负移而增强。封孔镀过程中, 因印制线路板 (PCB) 表面的工作电位一般都较 JGB 的脱附电位更负, 而在此电位下, 产物 A 可稳定吸附于电极表面, 所以 JGB 的分解产物 A 才是封孔镀铜过程中真正的整平剂。电镀开始时, 首先在电极表面发生的是通电前吸附于电极表面的 JGB 转化为产物 A 的还原反应, 随后才是产物 A 稳定吸附于电极表面阻止铜沉积的阶段。

关键词: 封孔镀; JGB; 分解产物; 吸-脱附电位

中图分类号: TQ153.1¹⁴

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2008)04-0534-07

Mechanism of JGB during Copper via Filling Process

LI Ya-Bing WANG Wei* LI Yong-Lei

(School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract: The mechanism of JGB during copper via filling process was investigated by means of electrochemical polarization and electrochemical impedance (EIS) measurement. The mass spectrometry (MS) and the liquid nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) were employed to confirm the structure of JGB decomposed product A. These results suggest that JGB can be easily reduced to product A through breaking double bond -N=N- and adding hydrogen on the cathode surface in lower overpotential range. As a result, JGB desorbs from the cathode surface. Compared with JGB, product A is stable, and its adsorption strength is increased with the potential shifting negatively. During copper via filling process, the actual working potential of PCB is more negative than the desorption potential of JGB, but product A can be adsorbed on PCB surface stably, so product A is the real leveler for copper via filling. At the beginning of electroplating, the first reaction on PCB surface is the reduction of JGB which is adsorbed on PCB surface before electrifying, after that product A adsorbs on PCB surface and shows inhibiting effect on copper electrodeposition.

Key words: via filling; JGB; decomposed product; adsorption-desorption potential

0 引 言

近年来, 微孔金属化被广泛应用于印制线路板 (PCB) 的生产中, 它是实现半导体高密度互联的有效

手段。成功的封孔行为被称为 superfilling 或 bottom-up filling, 要求铜在微孔底部的沉积速度大于其在微孔表面的沉积速度, 最终形成无孔洞、无狭缝的镀层^[1]。为此, 低浓度的 Cl^- 和有机添加剂通常被加入到

收稿日期: 2007-10-15。收修改稿日期: 2008-01-02。

国家 863 计划资助项目 (No.2006AA03Z345)。

*通讯联系人。E-mail: wwangg@vip.sina.com; Tel: 022-27402895

第一作者: 李亚冰, 女, 31 岁, 博士研究生; 研究方向: 封孔镀铜作用机理。

镀铜液中^[2-4]。常见的有机添加剂有抑制剂(如聚乙二醇(PEG)等)、加速剂(如二硫二丙烷磺酸钠(SPS)等)和整平剂(如烟鲁绿(JGB)等)。在封孔镀过程中,因加速剂比抑制剂更容易扩散到微孔底部,所以它主要是加速铜在微孔底部的沉积速率,而抑制剂主要吸附在微孔表面,抑制铜在微孔表面的沉积速率^[5,6]。这种添加剂在微孔不同位置分布上的差异,是实现 superfilling 的前提条件。

通常^[2,3,7-9],整平剂是含氮的杂环或非杂环的芳香族化合物,因其分子中含伯胺、仲胺、叔胺或季胺官能团而带上一个或多个正电荷。这样的结构使整平剂极易吸附在带有负电荷的阴极表面,尤其是高电流密度区,从而减缓该处的电沉积,而不影响低电流密度区的沉积,以此来起到对镀层的整平作用。从功能上说,整平剂属于抑制剂,在封孔镀铜时它主要吸附在微孔的开口处,降低此处铜的沉积速率,从而消除封孔时形成的过填充现象(overflowing)^[3]。根据文献报道^[9,10],与 PEG 和 SPS 相比,整平剂的润湿能力较差,因此,强制对流对于降低整平剂扩散层的厚度是非常重要的。Dow 等^[11]指出,整平剂是生产中不可缺少的添加剂,它的存在有利于加速剂向微孔中的传质。另外,他们^[12,13]还指出,PEG 与 JGB 之间存在协同作用,这种作用会产生 2 倍于单独添加剂的抑制效果,并强调协同作用的强度与对流有关。目前,关于 JGB 的报道都集中在它对封孔效果的改善及其与其他添加剂协同作用的研究上,关于 JGB 具体作用机制的报道还是空白。

本论文采用电化学极化曲线结合交流阻抗测试,对封孔镀铜过程中 JGB 的作用机理进行了研究,并利用质谱和液体核磁共振谱仪对 JGB 分解产物的结构进行了表征。在此基础上,提出了 JGB 的作用机理。

1 实验部分

1.1 测试溶液

基本测试液(BCPS)由 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuSO_4 、 $0.56 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 和 $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ Cl^- 组成。为了研究 JGB 的电化学行为, $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 JGB 分别被加入到 $0.56 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液 (H_2SO_4 +JGB) 和 BCPS 溶液 (BCPS+JGB) 中。

电化学测试液制备:将配制好的 BCPS+JGB 溶液放入烧杯中,以磷铜为阳极,以铜片电极为阴极,进行直流通电($i=70 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$),待达到所需通电量时,

进行电化学测试。

封孔镀铜溶液制备:将配制好的 H_2SO_4 +JGB 溶液放入烧杯中,以磷铜阳极,铜片为阴极,进行直流通电($i=70 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$)。待达到所需通电量后,将适量 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)、 Cl^- ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)、PEG ($200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 SPS ($3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 加入到上述溶液中,进行封孔镀铜。

1.2 结构分析试样制备

用二氯甲烷(色谱纯)对通过不同电量的 BCPS+JGB 溶液进行萃取,萃取液直接用于质谱测试。将通电量为 $5 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 BCPS+JGB 溶液用二氯甲烷(色谱纯)进行萃取,将萃取液蒸干至粉末,溶于 D_2O 溶剂用于氢谱(^1H NMR)测试,溶于 d_6 -DMSO 溶剂用于碳谱(^{13}C NMR 和 DEPT)测试。

1.3 电化学测试

电化学测试在 CHI660B 电化学工作站上进行,采用三电极二回路的测试体系,测试温度为室温。工作电极为面积 1 cm^2 的铜片,辅助电极为面积 10 cm^2 的铂片,饱和甘汞电极(SCE)做参比电极。文中所指电位若不特别说明,均为相对于 SCE 的电位。极化曲线测试的电位扫描均从开路电位(OP)开始,扫描速度为 $0.5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 。电化学交流阻抗测试(EIS)选择在不同电位下进行,每次测试前,体系均在该测试电位下极化 120 s,测量频率从 10 mHz 到 10 kHz 。以上测试均在无搅拌条件下完成。

1.4 结构测试

采用美国 Finnigan(LCQ Advantage Max)液相色谱-质谱联用仪来确定 JGB 及其分解产物的分子量。采用美国 Varian(INOVA)液体核磁共振谱仪对反应产物的结构进行表征,测试包括氢谱(^1H NMR)、碳谱(^{13}C NMR)和 DEPT。

2 结果与讨论

2.1 JGB 的电化学行为分析

2.1.1 极化曲线分析

分别在 H_2SO_4 和 H_2SO_4 +JGB 溶液中测试了阴极极化曲线,结果如图 1 所示。曲线(a)显示,在 $\text{OP} \sim -0.2 \text{ V}$ 电位范围内,电流密度始终很低,说明并无析氢反应发生。对比曲线(a)与(b)发现,在 $-0.1 \sim -0.2 \text{ V}$ 电位范围内,JGB 的加入使电流密度升高,可认为是由 JGB 在此电位范围发生了还原反应所导致的。因为溶液中 JGB 的浓度很低,只有 $4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,所以其反应使电流密度上升的幅度也很小,只有 10^{-5} A 数量级。

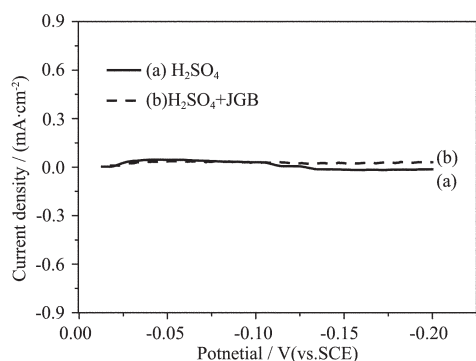
图 1 H_2SO_4 与 H_2SO_4 +JGB 溶液中测试的阴极极化曲线

Fig.1 Cathodic polarization curves measured in solution (a) H_2SO_4 and (b) H_2SO_4 +JGB

图 2 是在 BCPS 和 BCPS+JGB 溶液中测试的阴极极化曲线,其中图 2(a)、2(b)和 2(c)中的曲线 No.1、No.2 和 No.3 分别对应在同一 BCPS+JGB 溶液中先

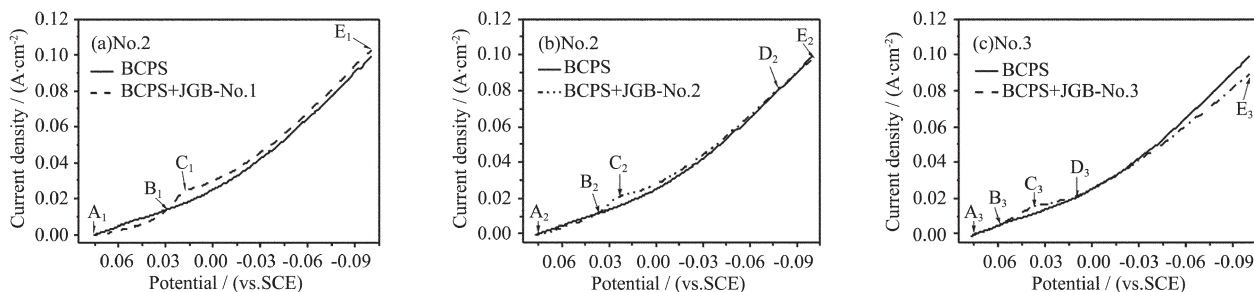


图 2 BCPS 与 BCPS+JGB 溶液中测试的阴极极化曲线

Fig.2 Cathodic polarization curves measured in solution BCPS and BCPS+JGB

在电位范围 A_1B_1 、 A_2B_2 和 A_3B_3 内,经不同通电量的 JGB 均会降低铜沉积的电流密度,且降低的程度随通电量的增加而减小,表明在此电位范围内不同通电量的 JGB 均会抑制铜的沉积,且抑制程度随通电量的增加而减小。由图 1 的分析可知,尽管 JGB 在极化过程中也会发生反应,但由于其浓度极低,其反应电流相对铜的沉积电流可以忽略,故图 3 中电流密度的增加可认为源自铜的沉积速度的增加。在电位范围 B_1E_1 、 B_2D_2 和 B_3D_3 内,不同通电量的 JGB 均会使铜沉积的电流密度增加,说明在此电位区间不同通电量的 JGB 均会加速铜的沉积,并且与峰值电位 C_1 、 C_2 和 C_3 所对应的峰值电流随 JGB 通电量的增加逐渐减小;在电位范围 D_2E_2 和 D_3E_3 内,不同通电量的 JGB 使铜沉积的电流密度降低到 BCPS 曲线之下,且降低的程度随 JGB 通电量的增加而增大,这表明在此电位范围内不同通电量的 JGB 均会抑制铜的沉积,抑制程度随通电量的增加而增大。但对曲线 No.1 来说,却不存在这样的电位范围,说明

后测试的第 1 条、第 2 条与第 3 条阴极极化曲线。因为每进行一次电位扫描通过的电量约为 $0.072 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$,所以上述 3 条曲线的变化趋势可用来研究通过不同电量的 JGB 对铜的电沉积过程的影响。

以曲线 BCPS 为基准分别观察曲线 No.1、No.2 和 No.3 可发现,在不同电位区间内,通过不通电量的 JGB 对铜沉积电流的影响不同。A 点对应起始扫描电位 OP,以上 3 条曲线的 OP 基本相同,即 $A_1 \approx A_2 \approx A_3$;B 点对应曲线的电流密度由低于曲线 BCPS 过渡为高于曲线 BCPS 的转折电位;C 点对应与曲线 No.1、No.2 和 No.3 的峰电流相对应的峰电位;D 点对应曲线 No.2 和 No.3 的电流密度由高于曲线 BCPS 过渡为低于曲线 BCPS 的转折电位,对曲线 No.1 来说,不存在转折电位;E 对应电位扫描的终点电位 -0.1 V 。

只有通过一定通电量的 JGB 才会出现这样一个抑制铜沉积的电位区间。

上述结果表明,在不同电位范围 JGB 对铜的沉积过程的作用效果不同,可分为 3 个区域:在较低的阴极极化电位范围内,JGB 对铜的电沉积过程有抑制作用,其作用强度随通电量的增加而减小;在中电位范围,JGB 对铜的沉积过程有促进作用,其作用强度随通电量的增加而减小;在较高的阴极极化电位范围,只有通过一定电量的 JGB 才能对铜的沉积表现出显著的抑制作用,且其抑制强度随通电量增加而变大。值得注意的是,这一较高的阴极极化电位范围与实际生产中铜的沉积电位区间一致。

2.1.2 EIS 分析

为了研究不同通电量 JGB 的吸、脱附行为,选择在不同电位下进行交流阻抗测试,所选测试电位用圆点标记在图 3 中的阴极极化曲线上。图 4 是在与图 3 相对应的溶液以及所示的测试电位下测试的 EIS 谱图。EIS 分析中所指电位均相对于 OP。

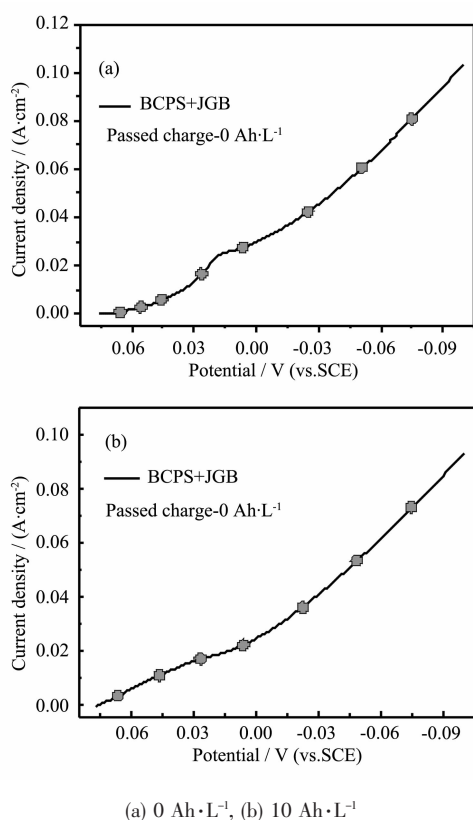


图3 在不同通电量JGB的溶液体系中的阴极极化曲线上用于EIS测试的电位

Fig.3 Potentials used for EIS measurement labeled on the cathodic polarization curves measured in solution containing JGB with different charges

图4(a)显示,在OP附近(-10 mV),曲线由1个高频区半圆和1个半径较大的不完整低频区半圆组成,其中高频区半圆对应反应 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ ^[14-18]。当电位负移到-20~-30 mV范围时,一个明显的感抗弧出现在第四象限,这是由添加剂的脱附所引起^[14-16],可将它称为“脱附半圆”。脱附半圆的出现说明JGB在此电位范围开始脱附,并且随极化电位负移,脱附半圆半径减小,说明脱附变得越来越容易。当电位继续负移到-50~-175 mV范围时,除了高频区的反应半圆外($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$),新增加了2个反应半圆:1个是对应反应 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 的中频区的较小的半圆,另1个是对应铜离子的扩散过程的低频区的较大的半圆。图4(b)显示,所有测试电位下的阻抗谱均由三部分组成:对应反应 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 的高频区半圆,对应反应 $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$ 的中频区较小的半圆,和对应铜离子的扩散过程的低频区半圆,而并没有出现脱附半圆。

综上所述,图4(a)与图4(b)最大的差别在于前者存在脱附半圆,而后者没有,这一结果说明通过一

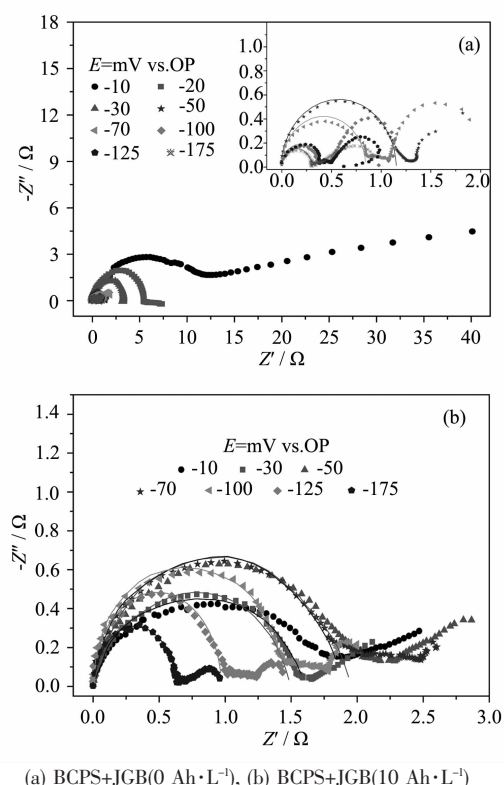


图4 不同通电量JGB溶液在不同电位下的EIS谱图
Fig.4 EIS measured at different potentials in solution containing JGB passed different charges

定电量的JGB溶液的吸、脱附行为发生了改变。除此之外,反应半圆的半径也有很大差别。图5是模拟高频区反应半圆的等效电路,其中 R_s 代表溶液电阻, R_1 代表反应 $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 的电荷转移电阻, Q_1 是常相位角原件。大多数情况下,拟合时 $n>0.9$,所以 $Q_1=C_1$,此处 C_1 代表双电层电容。图4中实线为高频区半圆拟合结果,可以看出拟合曲线与实验曲线吻合良好。

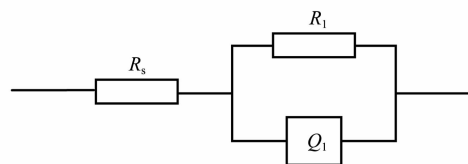
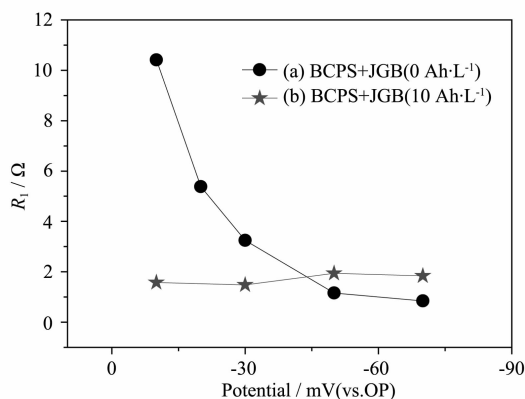


图5 等效电路

Fig.5 Equivalent circuit of EIS

由图4中实验结果拟合得到的 R_1 与测试电位的关系见图6,其中曲线(a)与(b)分别对应图4(a)与图4(b)。由图6中曲线(a)可看出,在-10 mV时, R_1 约为11 Ω ,远大于其他电位下的 R_1 ;当电位负移到-20 mV时, R_1 迅速降低,对应着脱附半圆的出现;之后,在-50~-70 mV的电位范围内, R_1 的值始终小

图 6 R_1 与电位关系曲线Fig.6 Relations between R_1 and applied potential

于 2Ω , 且随电位负移略微降低, 这应该是电位负移使反应变得容易的结果。与图 6(a) 相比, 图 6(b) 中的 R_1 在整个测试电位范围内的变化很小, 其值始终小于 2Ω 。值得注意的是, 在 $-30 \sim -50$ mV 的电位范围内, 曲线(b)的 R_1 随电位负移略微上升, 并且在电位范围 $-50 \sim -70$ mV, 曲线(b)的 R_1 大于曲线(a)的 R_1 。

EIS 测试结果表明, 不同通电量的 JGB 在不同电位范围对铜的电沉积的影响不同, 这种差异的根源在于它们在阴极表面具有不同的吸附状况。

2.2 不同通电量的 JGB 对封孔镀铜效果的影响

分别在用 JGB($0 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 JGB($5 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$) 配制成的镀铜液中进行了封孔镀铜, 结果见图 7(a) 和 7(b)。可以看出, 含 JGB($5 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$) 溶液的封孔效果好于含 JGB($0 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$) 的溶液, 后者会在孔的开口处形成小的凹坑。根据以上现象推断, 预先通过 $5 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$ 的电量会造成 JGB 的结构发生改变, 这种改变更有利于封孔。

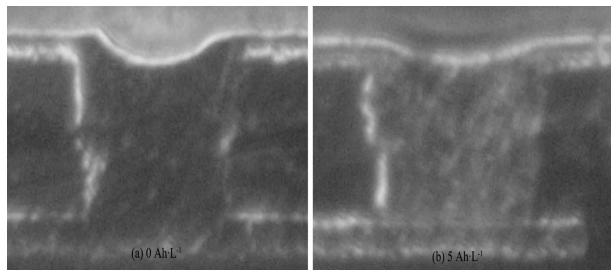


图 7 含不同通电量 JGB 溶液的封孔镀铜剖面图

Fig.7 Cross sectional photos of copper via filling performance plated in solution containing JGB with different charges

2.3 通电量对 JGB 结构的影响

图 8 是不同通电量的 JGB 的质谱图, 其中 JGB 的通电量分别是(a) $0 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$, (b) $1 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$, (c) $5 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$

和(d) $20 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$ 。图 8(a) 显示, 通电前, 强度最大的峰的核质比为 475.4, 对应 JGB 的阳离子(以下简称为 JGB)。图 8(b) 显示, 通电 $1 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 强度最大的峰的核质比变为 343.3, 它对应 JGB 的分解产物 A。图 8(c) 和 (d) 显示, 当通电量达到 $20 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 强度最大的峰的核质比仍为 343.3, 即产物 A 基本没有发生转变。以上结果说明, JGB 是一种非常不稳定的物质, 通电后即发生反应转化为产物 A, 这一转化在通电量 $1 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$ 时已经进行得非常完全。相对 JGB 而言, 产物 A 比较稳定, 它的反应速度很慢, 通电 $20 \text{ Ah} \cdot \text{L}^{-1}$ 后它仍然能基本保持其结构。

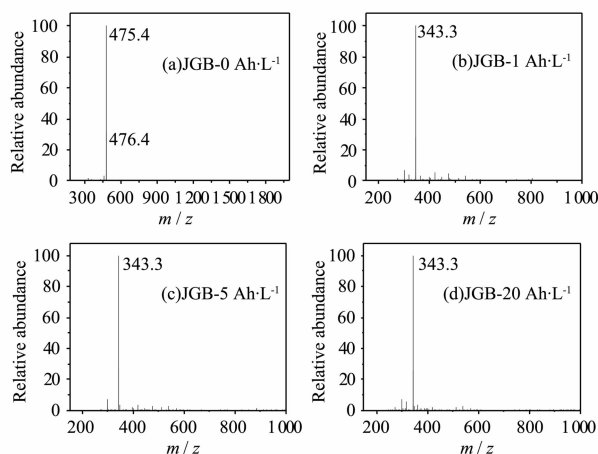


图 8 不同通电量 JGB 的质谱图

Fig.8 MS spectra of JGB with different charges

对产物 A 进行了核磁分析, 以确定其结构, 结果如下: ^1H NMR(500 MHz , $\text{d}_6\text{-D}_2\text{O}$): δ 7.695, 7.668, 7.655, 6.907, 6.868, 6.719, 6.477, 4.667, 4.629, 3.112, 0.823。 ^{13}C NMR (125 MHz , $\text{d}_6\text{-DMSO}$): δ 158.112, 153.332, 137.699, 136.978, 136.910, 136.845, 135.617, 134.484, 133.919, 132.153, 131.680, 128.365, 122.002, 118.679, 55.624, 31.392。图 9 为根据分子量和核磁分析结果确定的产物 A 的结构式。

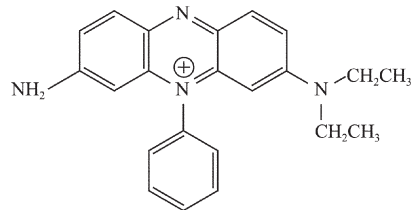


图 9 产物 A 的结构式

Fig.9 Structural formula of product A

根据 JGB 的结构和已经确定的 JGB 分解产物 A 的结构可知, JGB 是通过断开 -N=N- 双键同时加氢来实现它向产物 A 的转化。因为 JGB 和产物 A 均为

带一个正电荷的阳离子,所以这一转变应为发生在阴极表面的还原反应。在以上分析的基础上,提出 JGB 转变为产物 A 的反应历程如下(图 10):

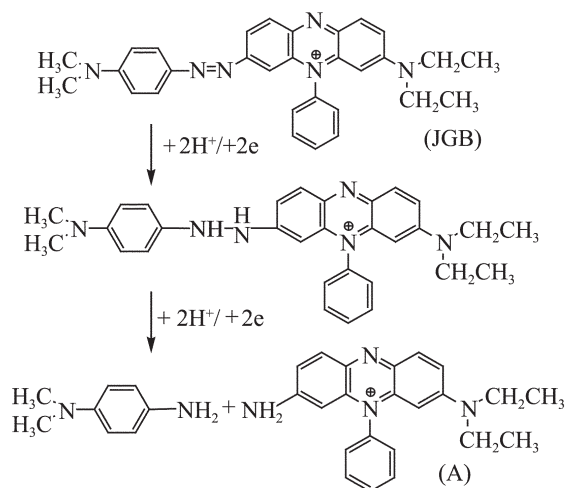


图 10 JGB 的阴极反应历程

Fig.10 Cathodic reaction course of JGB

2.4 不同通电量 JGB 在封孔镀铜过程中的作用

根据对不同通电量 JGB 结构的分析可知,在图 2 中,先后测得的 3 条极化曲线实际对应的是含不同“JGB”的铜离子溶液的电化学行为。曲线 No.1 可用来研究纯 JGB 对铜的电沉积过程的影响。因为在测试过程中,随测试次数(通电量)的增加,溶液中 JGB 的浓度逐渐减小,而产物 A 的浓度逐渐增加,所以曲线 No.1、No.2 和 No.3 的变化趋势可用来研究分解产物 A 对铜的沉积过程的影响。同理,在 EIS 测试中,含 JGB(0 Ah·L⁻¹)溶液的电化学行为反应的是纯 JGB 对铜的电沉积过程的影响,含 JGB(10 Ah·L⁻¹)溶液的电化学行为反应的是产物 A 对铜的电沉积过程的影响。

据报道^[9],有机物在电极表面的脱附除了与静电力有关外,如果它在电极表面发生反应也会使其从电极表面脱附。对带正电荷的 JGB 而言,它在阴极表面的吸附本应该随电位负移而增强,但 EIS 测试证明它却在较低电位下发生了脱附,唯一的解释就是它在阴极表面发生了还原反应,因而发生了脱附。图 1 中 JGB 在 H₂SO₄ 中的极化曲线证明了这一反应的存在。这说明 JGB 是一种不稳定的物质,它在较低的极化电位下就能在阴极表面被还原,因而它只能吸附在开路电位附近的低过电位区。对同样带正电荷的产物 A 而言,它在阴极表面的吸附强度随电位负移而增强。结构测试结果显示 JGB 分子中的 -N=N- 双键是它不稳定的根源,而产物 A 中并没

有 -N=N- 双键,因而它是一种比较稳定的物质。同时,阻抗分析显示,在 -50 mV 之前,JGB 对铜沉积的抑制作用远大于产物 A,而在 -50 mV 之后,只有产物 A 对铜的电沉积过程具有抑制作用。这一结果说明,JGB 的稳定吸附电位范围是开路电位附近的低过电位区,而产物 A 的稳定吸附电位范围在较高过电位区间,且吸附强度随电位负移而增加。

封孔镀铜过程中,作为整平剂的 JGB 以其在微孔开口处较强的吸附作用来抑制铜在此处的沉积,最终实现封孔。然而,极化曲线中 JGB 作用效果随电位区间和通电量的不同而不同,此现象与上述 JGB 的作用原理相悖。这一现象可以从 JGB 和其分解产物 A 的不同的吸、脱附行为的角度得到很好地解释。

低电位区,JGB 可稳定吸附于电极表面抑制铜的沉积,而产物 A 在这一电位范围是不吸附的,所以在极化曲线中,“JGB”对铜沉积的抑制程度随 JGB 通电量的增大而减小;中电位区,覆盖于电极表面的 JGB 因反应生成产物 A 而开始从电极表面脱附,随着电极表面 JGB 的完全脱附,电极表明铜离子浓度突然增大,导致极化曲线中因 JGB 的脱附而伴随的铜的沉积速度的突然增加,并出现电流峰值,且此峰值随 JGB 通电量的增加而减小;高电位区,JGB 已不能被吸附于电极表面,取而代之的是产物 A 的吸附,并且它的吸附强度随电位负移而增强,所以在极化曲线中已经通过一定电量的含 JGB 的溶液(曲线 No.2 和 No.3)表现出对铜沉积的抑制作用,并且抑制程度和抑制电位区间随通电量的增大而增大,但对测试前没有通过电量的 JGB(0 Ah·L⁻¹)溶液(曲线 No.1)则不存在这样一个电位区间。

封孔镀铜过程中,PCB 表面的电极电位一般都比较 JGB 的脱附电位更负,而在此电位下,产物 A 可稳定吸附于电极表面,所以可以肯定地认为 JGB 的分解产物 A 才是封孔镀铜过程中真正的整平剂。所以,当镀液中存在的是没有电量通过的纯 JGB 时,电镀开始时,首先在电极表面发生的应该是通电前吸附于电极表面的 JGB 转化为产物 A 的还原反应,随后才是生成的产物 A 稳定吸附于电极表面阻止铜沉积的阶段。

3 结 论

(1) 在不同电位范围 JGB 对铜的沉积过程的作用效果不同,可分为 3 个区域:在较低的阴极极化电

位范围内,JGB 通过吸附在阴极表面而抑制铜的电沉积过程,其抑制作用强度随通电量的增加而减小;在中电位范围,JGB 对铜的沉积过程有促进作用,其促进作用强度随通电量的增加而减小;在较高的阴极极化电位范围,只有通过一定电量的 JGB 才能对铜的沉积表现出显著的抑制作用,且其抑制强度随通电量增加而变大。

(2) JGB 是一种非常不稳定的物质,在较低的阴极极化电位下 JGB 通过断开-N=N-双键同时加氢来实现它向产物 A 的转化。相对 JGB 而言,产物 A 比较稳定,它在阴极表面的吸附强度随电位负移而增强。封孔镀铜过程中,工件的电极电位一般都较 JGB 的脱附电位更负,而在此电位下,物质 A 可稳定吸附于电极表面。JGB 的分解产物 A 才是封孔镀铜过程中真正的整平剂。

(3) 当镀液中存在的是没有电量通过的纯 JGB 时,电镀开始时,首先在电极表面发生的应该是通电前吸附于电极表面的 JGB 转化为产物 A 的还原反应,随后才是生成的产物 A 稳定吸附于电极表面阻止铜沉积的阶段。

参考文献:

- [1] Andricacos P C, Uzoh C, Dukovic J O, et al. *IBM J. Res. Dev.*, **1998**,**42**:567~574
- [2] Kelly J J, West A C. *Electrochem. and Solid-State Lett.*, **1999**,**2**:561~563
- [3] Taephaisitphongse P, Cao Y, West A C. *J. Electrochem. Soc.*, **2001**,**148**:C492~C497
- [4] Moffat T P, Wheeler D, Edelstein M D, et al. *IBM J. Res. Dev.*, **2005**,**49**:19~36
- [5] Moffat T P, Wheeler D, Huber W H, et al. *Electrochem. and Solid-State Lett.*, **2001**,**4**:C26~C29
- [6] West A C, Mayer S, Reid J. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2001**,**4**:C50~C53
- [7] Moffat T P, Bonevich J E, Huber W H, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2000**,**147**:4524~4535
- [8] Kondo K, Matsumoto T, Watanabe K. *J. Electrochem. Soc.*, **2004**,**151**:C250~C255
- [9] Kondo K, Yamakawa N, Tanaka Z, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2003**,**559**:137~142
- [10] Sun J-J, Kondo K, Okamura T, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2003**,**150**:G355~G358
- [11] Dow W-P, Huang H-S. *Electrochem. and Solid-State Lett.*, **2003**,**6**:C134~C136
- [12] Dow W-P, Huang H-S, Yen M-Y, et al. *J. Electrochem. Soc.*, **2005**,**152**:C425~C434
- [13] Dow W-P, Liu C-W. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**,**153**:C190~C194
- [14] Kelly J, West A. *J. Electrochem. Soc.*, **1998**,**145**:3477~3481
- [15] Long J, Searson P, Vereecken P. *J. Electrochem. Soc.*, **2006**,**153**:C258~C264
- [16] Reid D, David P. *J. Electrochem. Soc.*, **1987**,**134**:1389~1394
- [17] Gabrielli C, Mocoteguy P, Perrot H, et al. *Electrochim. Acta*, **2006**,**51**:1462~1472
- [18] Gabrielli C, Mocoteguy P, Perrot H, et al. *J. Electroanal. Chem.*, **2004**,**572**:367~375
- [19] GUO He-Tong(郭鹤桐), TAN Qi-Xian(覃奇贤). *Electrochemistry* (电化学教程). Tianjin: Tianjin University Press, **2000**.155~164