MPS 和氯离子在电镀铜盲孔填充工艺中的作用机理

李立清，安文娟，王义

（江西理工大学 冶金与化学工程学院，江西 赣州 341000）

摘 要：目的 揭示 MPS（3-巯基-1-丙烷磺酸钠）和氯离子在电镀铜盲孔填充中的作用，并获得相应的机理模型。**方法** 在既定的电镀铜基础液中添加 MPS 和氯离子，研究其对 TP 值（盲孔率）的影响，并用金相显微镜观察。通过测定阴极极化曲线和计时电流曲线，分析其对反应过程中氧化还原性质的影响。**结果** 在 MPS 单一体系中，MPS 会与 Cu^+形成-S^--Cu^+络合物和-SO_3^--Cu^+络合物，且 MPS 质量浓度在 6 mg/L 时抑制作用达到最好，MPS 加入到基础液后会使阴极电流密度正移、平衡电位负移，表明 MPS 此时起到了抑制铜离子沉积的作用。在 MPS-氯离子复合体系中，MPS 能够形成 MPS-Cu^+-Cl^-络合物，当 MPS 质量浓度为 6 mg/L、氯离子质量浓度为 60 mg/L 时，加速作用达到最大，由于氯离子的存在，MPS 加入到基础液后会使阴极电流密度负移、平衡电位正移，表明 MPS 此时起到了加速铜离子沉积的作用。**结论** MPS 在没有氯离子时会形成-S^--Cu^+和-SO_3^--Cu^+络合物而起到抑制作用，在有氯离子时会形成 MPS-Cu^+-Cl-络合物而起到加速作用。同时提出了这些络合物都会以“单分子层”形式吸附于盲孔底部的理论模型，这能很好地解释实验过程。

关键词：MPS；氯离子；电镀；盲孔；作用机理

中图分类号：TQ153 **文献标识码：**A **文章编号：**1001-3660(2018)05-0122-08

DOI：10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2018.05.018

Action Mechanism of MPS and Chloride Ions in Electroplating Copper Microvia Filling

LI Li-qing*, *AN Wen-juan*, *WANG Yi

(School of Metallurgy and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China)

ABSTRACT: The work aims to study the effect of MPS (Sodium 3-mercapto-1-propanesulfonate) and Cl^- in electroplating copper microvia filling and obtain the corresponding action mechanism model. MPS and Cl^- were added into prepared electro-coppering liquid to study the effects on TP value (microvia rate) and observed by metalloscope. The effects of oxidation-reduction property during reaction were studied by measuring cathodic polarization curve and design current curve. MPS and Cu^+ in single MPS system formed compounds of -S^--Cu^+ and SO_3^--Cu^+ and the inhibition effect reached the best when MPS concentration was 6 mg/L. MPS added into basic liquid caused positive shift of cathode-current density and negative shift of equilibrium potential and inhibited the disposition of Cu^+. In MPS-Cl^- compound system, MPS formed compounds of MPS-Cu^+-Cl^- and the acceleration reached the maximum when MPS concentration was 6 mg/L and Cl^- was 60 mg/L. Due to Cl^-, MPS added into basic liquid caused positive shift of cathode-current density and negative shift of equilibrium potential and accelerated the disposition of Cu^+. MPS can inhibit the deposition when forming compounds of -S^--Cu^+ and -SO_3^--Cu^+ due to lack of Cl^-, but can accelerate the desposition when formimg compounds of MPS-Cu^+-Cl^- with Cl^-. The theoretical model for compounds adsorbing at microvia bottom in form of “single molecular layer” can explain the experiment process clearly.

KEY WORDS: MPS; chloride ion; electroplating; microvia; mechanism

收稿日期：2018-01-22；修订日期：2018-02-19

Received：2018-01-22；**Revised**：2018-02-19

基金项目：中国博士后基金（2016M592118）；江西省博士后基金（2015KY11，2015RC17）；江西省杰出人才基金（20171BCB23065）

Fund：Supported by China Postdoctoral Science Foundation (2016M592118), Postdoctoral Science Foundation of Jiangxi Province (2015KY11, 2015RC17), and Distinguished Young Scientists of Jiangxi Province (20171BCB23065)

作者简介：李立清（1979—），男，博士，副教授，主要研究方向为电化学及选冶药剂研究。

Biography：LI Li-qing (1979—), Male, Doctor, Associate professor, Research focus: electrochemistry and metallurgical reagent.

随着信息社会的不断发展，电子产品不断朝着轻、薄、短和小的方向发展，这给线路板中的电镀铜层质量提出了更高要求，因为电镀铜层对实现线路板中盲孔的导通起着举足轻重的作用[1-2]。电镀铜填盲孔的方法较多，但仍然以硫酸盐体系电镀铜填盲孔的方法为主。研究各体系中的添加剂是改善电镀铜填盲孔技术的关键，盲孔添加剂主要分为加速剂、抑制剂、整平剂和氯离子四种[3-7]。

常用的加速剂为含有硫和磺酸基团的小分子量聚合物[8-9]，SPS（聚二硫二丙烷磺酸钠）是一种常用的电镀铜填盲孔加速剂，SPS 与其他添加剂复配加入到电镀液中能获得质量较高的电镀铜层[10-11]。Kondo K[8]指出 SPS 中的磺酸基团、氯离子和铜离子之间形成的络合物是 SPS 加速铜离子沉积的关键步骤。PEG（聚乙二醇）是一种常用的电镀铜填盲孔抑制剂，相对分子质量为 8000~10 000 时的效果最好[12]。Yokoi[13]和 Gewirth 等人[14]指出 PEG 抑制铜离子沉积机理是由于 PEG 的氧原子会先在强酸性溶液中发生质子化而带负电，然后与 Cu^+ 和氯离子作用形成 PEG-Cu^+-Cl^- 络合物，最后络合物吸附在阴极表面，阻止铜离子沉积[15]。肖宁等人研究了环氧乙烷和环氧丙烷的聚合物 EPE 作为电镀铜填盲孔抑制剂，认为 EPE 中的多个氧离子会与 Cu^+ 和氯离子作用形成络合物，络合物吸附在阴极表面阻止铜离子沉积[16-18]。含氮类的杂环化合物常用于电镀铜填盲孔的整平剂[6,9,15]，如 JDB（健那绿）。Li Y B 等人指出起整平作用的不是四级铵官能基团在阴极表面的吸附，而是由于 N═N 双键容易断裂，消耗聚集在阴极尖端附近的电荷，从而发挥 JDB 的整平作用[15,19-21]。氯离子作为一种特殊的添加剂，在电镀铜填盲孔工业中起着举足轻重的作用，一般允许量为 20~100 mg/L，用量为 60 mg/L 左右时最佳。氯离子不但能够促进阳极铜溶解，而且能够加速 Cu^{2+} 还原以及改变镀液中添加剂在盲孔中的分布情况[22-23]。当 PEG 作为抑制剂时，镀液中必须存在氯离子才能起到抑制铜离子沉积的作用[12]。

上述添加剂已经被用于电镀铜填盲孔工艺中，获得了一定的效果，但是将多种添加剂复配后进行电镀常常达不到预期效果，这是因为在多种添加剂中，各添加剂之间会发生相互的协同作用[24]。

MPS（3-巯基-1-丙烷磺酸钠）是一种常用的电镀光亮剂[25-28]，结构式如图 1 所示。MPS 在电镀铜中常作为辅助加速剂添加到镀液中，能够改变镀层形貌，使镀层变得光亮。MPS 浓度较高时，高电流区出现烧焦等不良状况；MPS 浓度较低时，镀层发雾，光亮度明显下降。关于 MPS 在电镀铜中的作用机理，研究人员集中研究了其在 Au 表面的电沉积作用机理，认为氯离子能够改变 MPS 在 Au 表面的作用方式[29-30]，使 MPS 与铜离子在 Au 表面形成的巯基铜络合物变为更加稳定的三维结构，改变了铜离子在 Au 表面的还原方式[31]，但对其在铜表面，尤其是在盲孔中的作用机理没有相关报道，因此本论文拟以 MPS 单一体系和 MPS-氯离子复合体系为对象，研究它们在电镀铜填盲孔中的作用机理，以便获得相应的理论模型，这对电镀铜填盲孔工艺、印刷线路板和电子工业都将起到很大的推动作用。

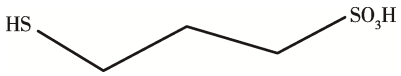


图 1　MPS 结构式
Fig.1 Molecular structure of MPS

1　实验部分

1.1　材料和步骤

基础液组成为：200 g/L 硫酸铜（AR 级）和 75 g/L 硫酸（AR 级）。阴极采用尺寸为 100 mm×50 mm×1 mm 的树脂盲孔板，阳极采用尺寸为 150 mm×60 mm×3 mm 的磷铜板。电镀槽体积为 1.5 L，内径尺寸为 240 mm×62 mm×125 mm。氯离子以 1 mol/L 盐酸的形式添加。

盲孔的实验步骤见图 2。水洗步骤中所用水均为去离子水，水洗时间为 30 s。除油步骤采用化学除油法，除油液为 3~5 g/L 氢氧化钠（NaOH）+25~35 g/L 碳酸钠（Na_2CO_3）+15~25 g/L 磷酸钠（$Na_3PO_4{\cdot}12H_2O$），温度为 70~80 ℃，时间为 3~5 min。酸洗步骤中，酸

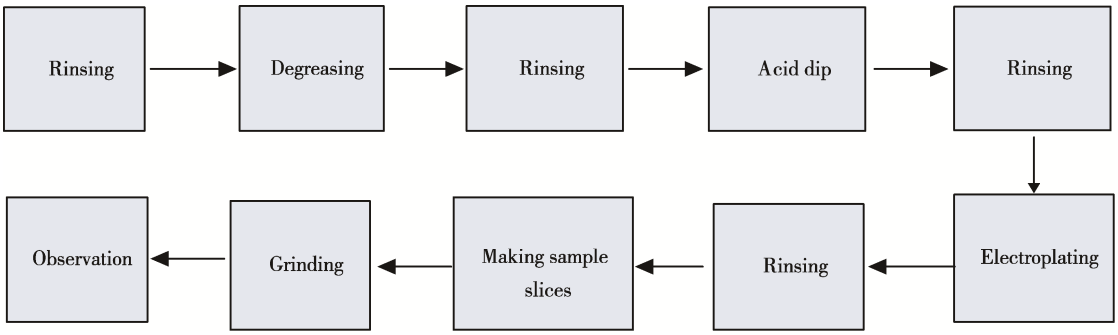


图 2　实验流程示意图
Fig.2 Flow chart of experiment

洗液是 5%~7%的盐酸，温度为 20~30 ℃，时间为 2~3 min。电镀铜：电流密度为 1.5 A/dm^2（电镀填盲孔工业中常用的电流密度），填孔 1 h。对电镀完成的盲孔板进行剪裁和灌胶，再对灌胶后的切片进行打磨，最后对制作完成的切片在 200 倍金相显微镜下观察盲孔的填充情况。

1.2　分析方法

1）盲孔填充 TP 值测试：孔径为 120 μm，孔深为 60 μm（PCB 线路板中盲孔尺寸），盲孔填孔效果如图 3 所示，填孔能力按公式（1）计算，TP 值越大表明填孔能力越强。

$$TP=\frac{H_2}{H_1}\times 100\% \tag{1}$$

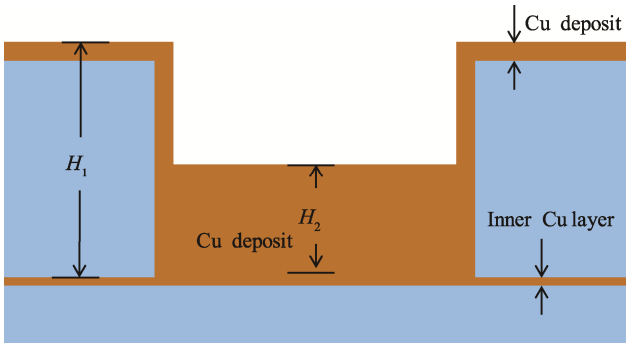


图 3　盲孔填孔效果示意图

Fig.3 Illustration of the microvia filling performance

2）电化学分析方法：采用 CHI660 电化学工作站（上海辰华仪器公司）测量极化曲线和计时电位。极化曲线由开路电位扫描到–0.8 V，扫描速率为 1 mV/s，计时电位扫描时间为 100 s，阴极电流密度设置为 1.5 A/dm^2。试验采用三电极体系：工作电极为铜片（10 mm×10 mm×0.5 mm），辅助电极为铂片（20 mm×10 mm×0.5 mm，江苏江分电分析仪器公司），参比电极为 R0232 型饱和甘汞电极（天津艾达恒晟科技有限公司）。

3）采用 BX-600 型金相显微镜（上海天省仪器有限公司）在 200 倍数下观察盲孔表面电镀效果。

4）MPS 浓度分析方法：采用循环伏安极谱仪（797 VA Computrace, Metrohm）对 MPS 浓度进行监控。

5）氯离子分析方法：取 5 mL 电镀液于 50 mL 烧杯中，加入 3 mL 去离子水和 2 mL 硝酸，加入适量硝酸银溶液使电镀液呈浑浊状，用 0.01 mol/L 的硝酸汞滴定至浑浊消失。若加入硝酸汞的体积 V（mL），则氯离子质量浓度 c（mg/L）=$V_{硝酸汞}\times 7.1$[6]。

2　结果与讨论

2.1　MPS 浓度对盲孔填充效果的影响

根据上述实验步骤和方法，研究没有氯离子和有氯离子两种工艺体系中 MPS 浓度对填孔效果的影响，结果如图 4—6 所示。由图 4 可知，当 MPS 质量浓度在 0~6 mg/L 之间时，TP 值会随着 MPS 浓度的增大而迅速减小，这说明 MPS 会抑制铜离子在盲孔底部沉积；当 MPS 质量浓度在 6~10 mg/L 之间时，TP 值变化非常小，表明 MPS 抑制铜离子沉积的能力在其质量浓度为 6 mg/L 时达到最大。图 4 中的金相图是 MPS 质量浓度为 10 mg/L 时获得的盲孔填充剖面图，可以清晰地看到其填充效果。

由图 5 可知，固定氯离子质量浓度为 60 mg/L，当 MPS 质量浓度在 0~6 mg/L 之间时，TP 值会随着 MPS 浓度的增大而迅速增大，表明有氯离子存在时，MPS 可以加速盲孔底部铜离子沉积；当 MPS 质量浓度在 6~10 mg/L 之间时，TP 值的变化非常小，表明此时 MPS 加速铜离子沉积的能力达到最大。产生上述现象的原因是所使用的电镀液是强酸性溶液，MPS 磺酸基团中的氧原子在强酸性溶液中发生质子化并带负电，会与电镀液中的 Cu^+形成 MPS-Cu^+-Cl^-络合物吸附在盲孔底部，加速盲孔底部的铜离子沉积。图 5 中的金相图是氯离子质量浓度为 60 mg/L 和 MPS 质量浓度为 6 mg/L 时获得的盲孔填充剖面图，可以清晰地看到其填充效果。

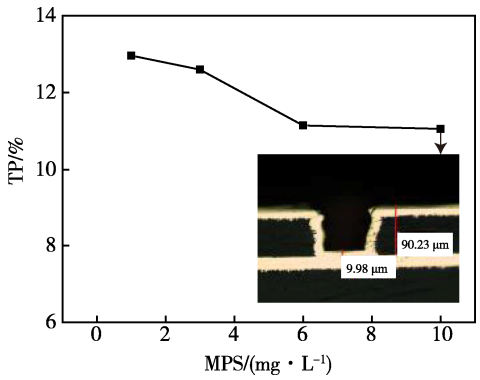


图 4　无氯离子存在时不同 MPS 浓度对盲孔填充效果的影响

Fig.4 Influence of MPS concentration without Cl^- on microvia filling performance

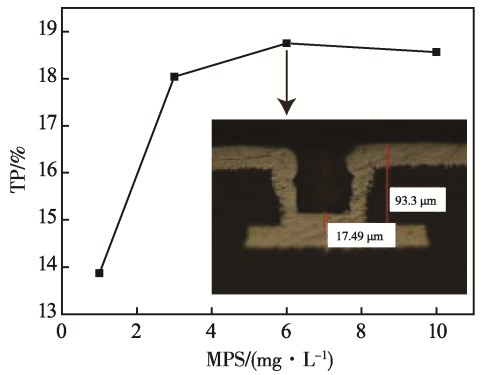


图 5　固定氯离子质量浓度为 60 mg/L 时不同 MPS 浓度对盲孔填充效果的影响

Fig.5 Influence of MPS concentration on microvia filling performance in the solution with 60 mg/L Cl^-

由图 6 可知，固定 MPS 质量浓度 6 mg/L，当氯离子质量浓度在 0~60 mg/L 范围内时，随着氯离子浓度的升高，TP 值迅速增加，表明氯离子的存在可以加速盲孔底部铜离子沉积；当氯离子质量浓度增至 60 mg/L 以上时，TP 值变化不大，说明氯离子质量浓度为 60 mg/L 时，其加速能力达到最大。产生上述现象的原因是具有较强扩散能力的氯离子能快速到达并吸附在盲孔底部，且 MPS 与氯离子之间的相互作用需要“借助氯离子在盲孔底部的快速吸附”才能形成 MPS-Cu^{+}-Cl^{-}络合物，并加速盲孔底部铜离子沉积。图 6 中的金相图是 MPS 质量浓度为 6 mg/L 和氯离子质量浓度为 100 mg/L 时获得的盲孔填充剖面图，可以清晰地看到其填充效果。

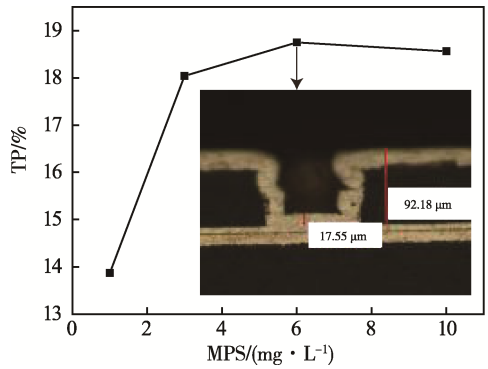


图 6　固定 MPS 质量浓度为 6 mg/L 时不同氯离子浓度对盲孔填充效果的影响

Fig.6 Influence of Cl^{-} concentration on microvia filling performance in the solution with 6 mg/L MPS

2.2　MPS 对填盲孔作用的电化学表征

2.2.1　MPS 阴极极化曲线分析

采用 1.2 的电化学分析方法测试阴极极化曲线，研究 MPS 体系和 MPS-氯离子体系在电镀填盲孔中的作用机理，所得结果如图 7—9 所示。

由图 7 可知，单独将 MPS 加入到基础液中，会使极限扩散电流密度正移，表明 MPS 此时起到了抑制铜离子沉积的作用。进一步研究发现，在图 7 中，当 MPS 质量浓度在 0~6 mg/L 范围内时，随着 MPS 浓度的增加，极限扩散电流密度越来越向正方向移动，说明抑制作用越来越强；当 MPS 质量浓度增加至 6~10 mg/L 范围内时，极限扩散电流密度向正方向移动的幅度很小，说明抑制作用不再随 MPS 浓度的增加而增强，即抑制作用基本达到最大值。原因可能是 MPS 质量浓度在 6 mg/L 时，MPS 与 Cu^{+}形成的 -S^{-}-Cu^{+}络合物和-SO_3^{-} -Cu^{+}络合物在阴极表面刚好铺满，此时继续增加 MPS 浓度而产生的富余络合物会堆叠在吸附层上而无法接触到盲孔底部，MPS 的抑制作用无法进一步增强，这与图 4 得到的填孔结果相吻合。

从图 8 和图 9 可知，当有氯离子存在时，MPS 加入到基础液中后，会使极限扩散电流密度负移，表明 MPS 此时起到了加速铜离子沉积的作用。与图 7 不同的是，MPS 的加入使极限扩散电流密度负移，说明此时 MPS 起到加速铜离子沉积的作用。固定氯离子质量浓度为 60 mg/L，当 MPS 质量浓度在 0~6 mg/L 范围内

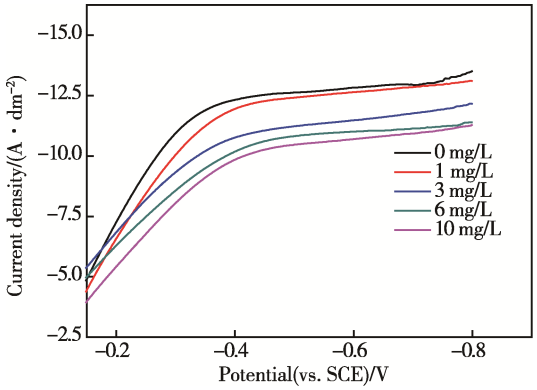


图 7　无氯离子存在时不同 MPS 浓度下的阴极极化曲线

Fig.7 Cathodic polarization curves of MPS at different concentrations in the solution without Cl^{-}

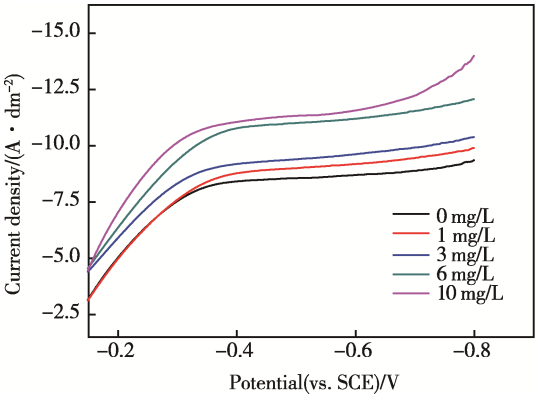


图 8　固定氯离子质量浓度为 60 mg/L 时不同 MPS 浓度下的阴极极化曲线

Fig.8 Cathodic polarization curves of MPS at different concentrations in the solution with 60 mg/L Cl^{-}

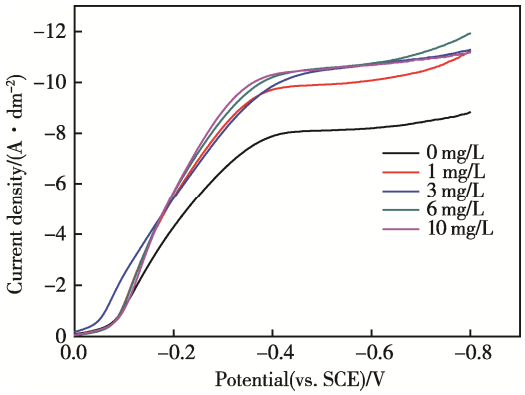


图 9　固定 MPS 质量浓度为 6 mg/L 时不同氯离子浓度下的阴极极化曲线

Fig.9 Cathodic polarization curves of Cl^{-} at different concentrations in the solution with 6 mg/L MPS

增加时，加速作用的增加幅度明显；MPS 质量浓度在 6~10 mg/L 范围内增加时，加速作用的增加幅度不明显，说明 MPS 质量浓度为 6 mg/L 时，这种加速作用基本达到最大值。固定 MPS 质量浓度为 6 mg/L，当氯离子质量浓度在 60 mg/L 以下时，极限扩散电流密度负移幅度会随氯离子浓度的增加而迅速增大；氯离子质量浓度在 60~200 mg/L 范围内时，随着氯离子浓度的增加，极限扩散电流密度负移幅度基本不变，表明氯离子质量浓度为 60 mg/L 时，加速作用达到最大。原因可能是 MPS、Cu^+和 Cl^-之间会形成-SO_3^--Cu^+-Cl^-络合物，它会均匀地吸附在盲孔底部，当盲孔底部铺满一层后，再继续增加 MPS 和氯离子浓度而产生的富余络合物将会堆叠在吸附层上而无法接触到盲孔底部，导致加速作用无法再增强，这与图 5 和图 6 得到的填孔结果相吻合。

2.2.2　MPS 计时电位分析

采用 1.2 节的电化学分析方法测试计时电位，研究 MPS 体系和 MPS-氯离子体系在电镀填盲孔中的作用机理，所得结果如图 10—12 所示。

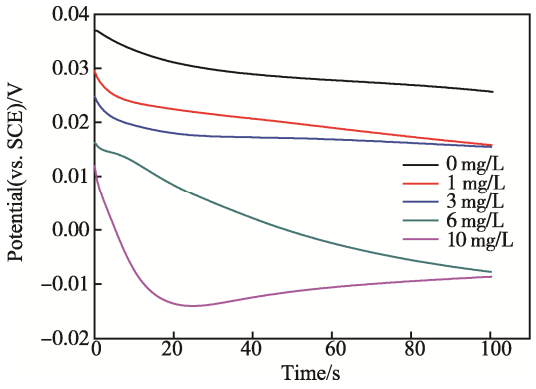


图 10　无氯离子时不同 MPS 浓度下的计时电位曲线

Fig.10 Potential-time curves of MPS at different concentrations in plating solution without Cl^-

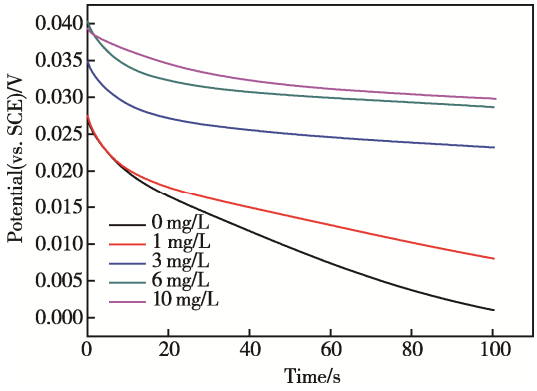


图 11　固定氯离子质量浓度为 60 mg/L 时不同 MPS 浓度下的计时电位曲线

Fig.11 Potential-time curves by different MPS concentrations in the plating solution with 60 mg/L Cl^-

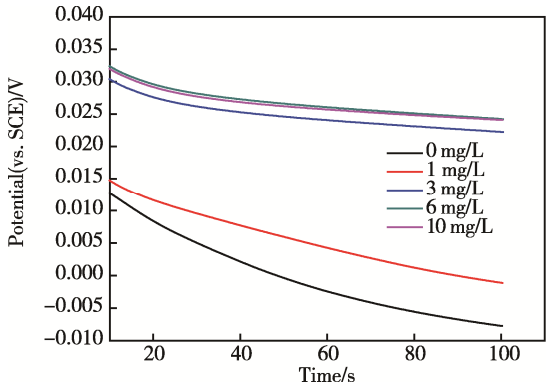


图 12　固定 MPS 质量浓度为 6 mg/L 时不同氯离子浓度下的计时电位曲线

Fig.12 Potential-time curves of Cl^- at different concentrations in the solution with 6 mg/L MPS

由图 10 可知，单独将 MPS 加入到基础液中，平衡电位较基础液负移，表明 MPS 能抑制铜离子沉积。MPS 质量浓度在 6~10 mg/L 范围内时，平衡电位相差甚小，表明 MPS 抑制铜离子沉积的能力达到最大，这与图 4 和图 7 得到的结果相吻合。MPS 质量浓度为 10 mg/L 时，电位迅速下降而后缓慢上升达到平衡，证明了-S^--Cu^+络合物和-SO_3^--Cu^+络合物在电极表面的形成，并在电极表面发生吸附脱附。

由图 11 可知，固定氯离子质量浓度为 60 mg/L 时，平衡电位较基础液正移，表明 MPS 能加速铜离子沉积。MPS 浓度越高，溶液达到平衡电位所需的时间越短，平衡电位越正。MPS 质量浓度在 6~10 mg/L 范围内时的曲线相似度高，平衡电位相差小，表明加速铜离子沉积的能力达到最大，这与图 5 和图 8 得到的结果相吻合。

由图 12 可知，固定 MPS 质量浓度为 6 mg/L 时，当氯离子质量浓度在 60 mg/L 以下，随着氯离子浓度的升高，溶液的平衡电位正移，加速铜离子沉积的能力随着氯离子浓度的升高而增加。氯离子质量浓度在 60~200 mg/L 范围内的曲线相似度很高，平衡电位相差甚小，表明加速铜离子沉积的能力达到最大，这与图 6 和图 9 得到的结果相吻合。

上述结果都与 MPS-Cu^+-Cl^-络合物会以“单分子层”的形式吸附在盲孔底部而加速铜离子沉积这一机理推断相符合。

2.3　MPS 和氯离子作用机理及模型分析

根据 MPS 浓度对盲孔填充效果的影响和电化学分析结果，提出 MPS 和氯离子在盲孔填充过程中的作用模型如下：

在单独 MPS 体系中电沉积时，MPS 结构中的—SH 基团在强酸性电镀溶液中会与 Cu^+形成-S^--Cu^+络合物，而 MPS 中的磺酸基团会与 Cu^+形成-SO_3^--Cu^+络合物，两种络合物都会吸附在盲孔底部。机理模型

如图 13 所示。图 13a 表明 MPS 质量浓度低于 6 mg/L 时，两种络合物在盲孔底部的吸附不紧密，此时表现出抑制作用，但还没有达到最大；随着 MPS 浓度的增加，两种络合物在盲孔底部的吸附越来越紧密，抑制作用也越来越强，当 MPS 质量浓度为 6 mg/L 时，络合物的抑制作用基本达到最大，如图 13b 所示，这两种络合物通过吸附作用铺满了整个盲孔底部；随着 MPS 浓度继续增加，络合物的抑制作用基本不变，这主要是因为两种络合物是以“单分子层”的形式吸附在盲孔底部，因此盲孔中富余的这两种络合物堆叠在吸附层上而无法接触盲孔底部，如图 13c 所示。该机理模型与图 4、图 7 和图 10 所获得的结论完全吻合。

MPS-氯离子复合体系中，由于氯离子的存在，MPS 能加速盲孔底部铜离子的沉积，这是因为 MPS 会与氯离子形成-SO_3^--Cu^+-Cl^-络合物，此络合物能够加快 $Cu^+ \rightarrow Cu$ 中电子转移的速度，因此 MPS 在有氯离子存在的条件下能够加速盲孔底部铜离子沉积，机理模型如图 14 所示。如图 14a 所示，在氯离子质量浓度小于 60 mg/L 的条件下，当 MPS 质量浓度低于 6 mg/L 时，MPS 与氯离子会形成-SO_3^--Cu^+-Cl^-络合物，该络合物以氯离子为媒介吸附在盲孔底部，从而加速铜离子在盲孔底部的沉积，在这过程中，氯离子浓度增大，沉积的络合物增多，加速作用增强；在氯离子质量浓度为 60 mg/L 的条件下，当 MPS 质量浓度在 6~10 mg/L 范围内时，MPS 与氯离子之间形成的-SO_3^--Cu^+-Cl^-络合物会不断地吸附到盲孔底部，直至均匀致密地填满一层，此时加速作用达到最大，如图 14b 所示；随着氯离子浓度继续增加，加速作用基本不变，这主要是因为这种络合物是以“单分子层”的形式吸附在盲孔底部，因此盲孔中富余的络合物会堆叠在吸附层上而无法接触到盲孔底部，如图 14c 所示。该模型与图 5、图 6、图 8、图 9、图 11 和图 12 所获得的结论完全吻合。

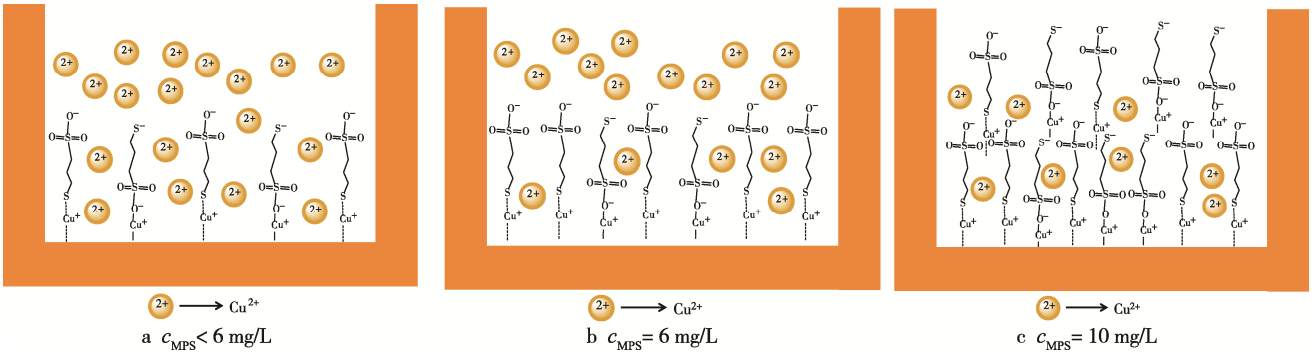


图 13　无氯离子存在时 MPS 在电镀填盲孔中的作用模型

Fig.13 Action model of MPS in electroplating microvia filling without Cl^-

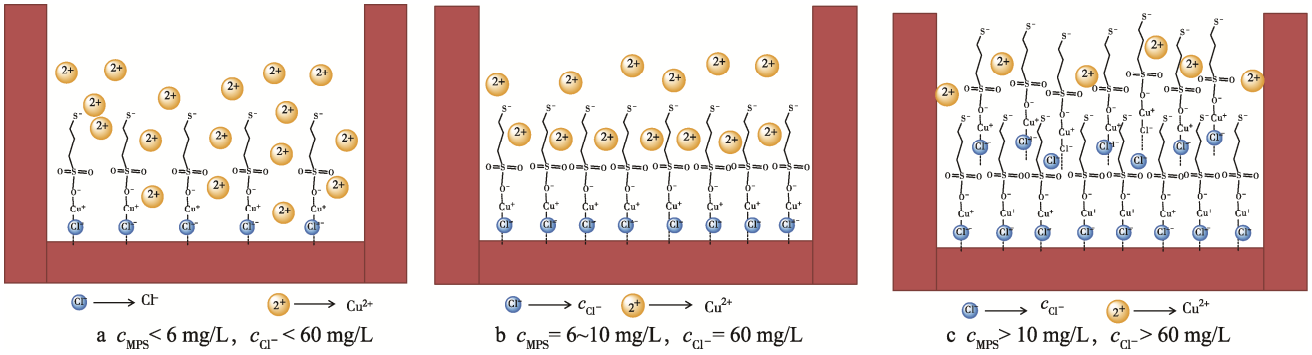


图 14　MPS-氯离子复合体系 MPS 与氯离子在电镀填盲孔中的作用模型

Fig.14 Action model of MPS and Cl^- for electroplating microvia filling in MPS-Cl^- compound system

3　结论

1）填孔实验表明，在 MPS 单一体系中，TP 值会随 MPS 浓度的增加而减小，当 MPS 质量浓度为 6 mg/L 时，对铜离子的抑制作用达到最大；相反，在 MPS-Cl^-复合体系中，TP 值会随 MPS 浓度的增加而增大，当 MPS 质量浓度为 6 mg/L、氯离子质量浓度为 60 mg/L 时，对铜离子的加速作用达到最大。

2）在没有氯离子的 MPS 单一体系中，阴极极化曲线表明，MPS 加入到基础液后会使极限扩散电流密度正移；计时电流曲线表明，MPS 加入到基础液后会使平衡电位较基础液负移。这都表明 MPS 此时起到了抑制铜离子沉积的作用。在 MPS-Cl^-复合体系中，由于氯离子的存在，阴极极化曲线表明，MPS 加入到基础液后会使极限扩散电流密度负移；计时电流曲线表明，MPS 加入到基础液后会使平衡电位较

基础液正移。这都表明 MPS 此时起到了加速铜离子沉积的作用。

3）提出了 MPS、Cu^{+}和 Cl^{-}之间形成的络合物将会以“单分子层”形式吸附在盲孔底部的作用模型，通过这个模型可以很好地解释 MPS 和氯离子在电镀填盲孔中的作用过程和产生的影响，这对电镀添加剂的开发和应用有促进作用。

参考文献：

[1] CHEN B, XU J, WANG L, et al. Synthesis of Quaternary Ammonium Salts Based on DPP Skeleton and Their Applications in Copper Electroplating[J]. Acs Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(8): 7793-7803.

[2] LI J, CHEN Y, LI Y, et al. Bottom-up Copper Plating to Form Stacked Interconnection of HDI Printed Circuit Board for Optical Module Application[J]. Materials and Information Technology Applications, 2017, 568: 354-360.

[3] YANG C, TAEPHAISITPHONGSE P, CHALUPA R, et al. Three-Additive Model of Superfilling of Copper[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(7): 466-472.

[4] LÜHN O, RADISIC A, VEREECKEN P M, et al. Changing Superfilling Mode for Copper Electrodeposition in Blind Holes from Differential Inhibition to Differential Acceleration[J]. Electrochemical and Solid State Letters, 2009, 12(5): 39-41.

[5] HAI N T M, HUYNH T M T, FLUEGEL A, et al. Adsorption Behavior of Redox-active Suppressor Additives: Combined Electrochemical and STM Studies[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(21): 7361-7370.

[6] 方景礼. 电镀添加剂理论与应用[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.
FANG Jing-li. Theory and Application of Electroplating Additives[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2006.

[7] 肖友军, 许永章. 以酒石酸钾钠为主络合剂的化学镀铜添加剂研究[J]. 表面技术, 2012, 41(5): 102-107.
XIAO You- jun, XU Yong-zhang. Study on the Additive for Electroless Copper Plating Taking the Potassium Sodium Tartrate as the Main Complexing Agent [J]. Surface Technology, 2012, 41(5): 102-107.

[8] KONDO K, YAMAKAWA N, TANAKA Z, et al. Copper Damascene Electrodeposition and Additives[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003, 559(2): 137-142.

[9] 李立清, 王义, 安文娟. 酸性硫酸盐镀铜添加剂研究[J]. 电镀与精饰, 2016, 38(11): 20-23.
LI Li-qing, WANG Yi, AN Wen-juan. Research of Additives for Acidic Sulfate Copper Plating[J]. Plating & Finishing, 2016, 38(11): 20-23.

[10] TAN M, GUYMON C, WHEELER D R, et al. The Role of SPS, MPSA, and Chloride in Additive Systems for Copper Electrodeposition[J]. Journal of The Electrochemical Society，2007, 54: 78-81.

[11] VEREECKEN P M, BINSTEAD R A, DELIGIANNI H, et al. The Chemistry of Additives in Damascene Copper Plating[J]. IBM Journal of Research & Development, 2005, 49(1): 3-18.

[12] DOW W P, YEN M Y, LIN W B, et al. Influence of Molecular Weight of Polyethylene Glycol on Microvia Filling by Copper Electroplating[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(11): 769-775.

[13] YOKOI M, KONISHI S, HAYASHI T. Adsorption Behavior of Polyoxyethyleneglycole on the Copper Surface in an Acid Copper Sulfate Bath[J]. Electrochemistry, 1984, 52(4): 218-223.

[14] 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.

[15] 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.
DOU Wei-ping. Applications of Microvia and through Hole Filling by Copper Electroplating[J]. Journal of Fudan University (Natural Science), 2012, 51(2): 131-138.

[16] 肖宁. EPE 系列镀铜抑制剂的填孔性能与作用机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
XIAO Ning. Study on Microvia Milling Performances and Action Mechanisms of EPE Inhibitors in Copper Electroplating process[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.

[17] NING X, NING L, CUI G, et al. Triblock Copolymers as Suppressors for Microvia Filling via Copper Electroplating[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2013, 160(4): 188-195.

[18] XIAO N, LI D, CUI G, et al. An Effective Triblock Copolymer as a Suppressor for Microvia Filling via, Copper Electrodeposition[J]. Electrochimica Acta, 2013, 109(11): 226-232.

[19] 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[J]. Electrochimica Acta, 2013, 92: 356-364.

[20] WANG X, SHEN Q, SHU Z. Bottom-up Filling in Electroless Plating with an Addition of Janus Green B and Triblock Copolymers PEP-3100[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2013, 8(4): 4670-4678.

[21] 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): 119-124.

[22] HEBERT K R. Role of Chloride Ions in Suppression of Copper Electrodeposition by Polyethylene Glycol[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2005, 152(5): C283-C287.

[23] GARRIDO M E H, PRITZKER M D. Inhibition of Copper Deposition by Polyethylene Glycol and Chloride: I Model Development and Parameter Estimation[J]. Journal of The Electrochemical Society, 2009, 156(1): D36-D44.

[24] 王芳, 鲁统娟, 贺岩峰. 镀液组成对电沉积添加剂协同作用的影响[J]. 表面技术, 2017, 46(6): 293-297.
WANG Fang, LU Tong-juan, HE Yan-feng. Effect of Electrolyte Composition on Synergy of Electrodeposition Additives[J]. Surface Technology, 2017, 46(6): 293-297.

[25] KIM J J, KIM S K, YONG S K. Catalytic Behavior of 3-mercapto-1-propane Sulfonic Acid on Cu Electrodeposition and Its Effect on Cu Film Properties for CMOS Device Metallization[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003, 542(1): 61-66.

[26] GU M, ZHONG Q. Influence of MPS Concentration on Copper Electrocrystallisation from Acidic Sulphate Electrolyte with MPS Additive Systems[J]. Transactions of the Imf, 2014, 89(4): 187-193.

[27] 辜敏, 钟琴. 3-巯基-1-丙烷磺酸钠复配添加剂对铜电沉积的作用及机理[J]. 材料保护, 2011, 44(4): 11-14.
GU Min, ZHONG Qin. Effect of 3-mercapto-1-propane Sulfonate Sodium Salt Composite Additive on Electrodeposition of Copper[J]. Material Protection, 2011, 44(4): 11-14.

[28] CHIU Y D, DOW W P, KRUG K, et al. Adsorption and Desorption of Bis-(3-sulfopropyl) Disulfide during Cu Electrodeposition and Stripping at Au Electrodes[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2012, 28(40): 14476-14487.

[29] DOW W P, CHIU Y D, YEN M Y. Microvia Filling by Cu Electroplating Over a Au Seed Layer Modified by a Disulfide[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(4): 155-167.

[30] LIU Y F, LEE Y L, YANG Y C, et al. Effect of Chloride Ions on the Adsorption of 3-mercapto-1-propanesulfonic Acid and Bis(3-sulfopropyl)-disulfide on a Au(111) Surface[J]. Langmuir, 2010, 26(16): 13263-13271.

[31] JIAN Z Y, CHANG T Y, YANG Y C, et al. 3-Mercapto-1-propanesulfonic Acid and Bis(3-sulfopropyl) Disulfide Adsorbed on Au(111): In-situ Scanning Tunneling Microscopy and Electrochemical Studies[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2009, 25(1): 179-184.