

TSV电镀铜添加剂及作用机理研究进展

马盛林^{1,2*}, 王燕^{2,3}, 陈路明¹, 杨防祖^{2,3}, 王岩⁴, 王其强¹, 肖雄¹

1. 厦门大学萨本栋微米纳米技术研究院, 厦门 361005

2. 厦门大学高端电子化学品国家工程研究中心, 厦门 361005

3. 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005

4. 厦门理工学院, 厦门 361024

*通讯作者, E-mail: mashenglin@xmu.edu.cn

收稿日期: 2023-07-28; 接受日期: 2023-08-23; 网络版发表日期: 2023-09-01

厦门大学校长基金项目(编号: 2072022)

摘要 后摩尔时代, TSV三维互连成为高端电子器件制造的关键技术之一。TSV电镀铜填充是主流金属化的方法面向晶圆级TSV互连工艺集成应用。本文总结了电镀铜添加剂的国内外研究与发展现状, 主要包括加速剂、抑制剂以及季铵盐整平剂、含氮聚合物整平剂、含氮杂环整平剂、无机分子整平剂的分子结构, 添加剂与 Cl^- 协同作用关系, 主要添加剂分子之间协同作用关系, TSV电镀铜填充机理模型等, 并凝练提出了TSV电镀铜添加剂及作用机理研究面临的关键问题, 以期对TSV添加剂以及作用机理的研究带来一定启发。

关键词 TSV, 电镀铜, 添加剂, 作用机理, TSV电镀铜填充机理

1 引言

后摩尔时代, 硅通孔(Through Silicon Via, TSV)三维互连成为高端电子器件制造的关键技术之一。TSV电镀铜填充是主流金属化的方法^[1~7]。铜电镀液基本成分包括硫酸(H_2SO_4)、硫酸铜(CuSO_4)、氯离子(Cl^-)等, 为了实现TSV的无缺陷填充, 需要添加加速剂、抑制剂和整平剂等。加速剂一般是含硫化合物, 能够吸附于阴极表面, 通过配位效应加快铜离子扩散, 减小阴极极化, 加速晶核形成, 促进铜沉积, 在一定浓度范围内, 能够影响铜结晶方式, 使镀层晶粒细化、组织致密、表面光亮。抑制剂一般是醇类物质, 抑制剂与 Cl^- 协同可以抑制铜的沉积, 增加阴极极化, 同时可以

增加铜表面的亲水性。整平剂一般为季铵盐类物质, 由于含胺类官能团带有正电荷易吸附于阴极, 尤其是易于吸附表面的高电流密度区域, 从而减缓这些部位的沉积速率, 使镀层表面趋于平坦化。这些添加剂在电镀过程中具有至关重要的作用, ppm级添加量就可能影响电镀效果。DOW、MDE^[8]、Atotech^[9,10]、JCU等国外领先企业在2000年左右已经研发出电镀铜添加剂, 布局大量专利, 形成各自的电镀铜添加剂体系及镀液配方产品, 国内如上海新阳半导体^[11]在2008年左右开始针对TSV电镀铜添加剂开展研究。

面向晶圆级TSV互连的电镀铜工艺, 存在与PCB板、大马士革互连电镀工况相似之处, 铜电镀液添加剂的研究具有继承性、延续性等特点, 如加速剂SPS,

引用格式: Ma S, Wang Y, Chen L, Yang F, Wang Y, Wang Q, Xiao X. Research progress on additives and mechanism of copper electroplating for TSV. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 1891–1905, doi: 10.1360/SSC-2023-0167

抑制剂PEG、PPG, 整平剂JGB等. 因此, 遵循微孔铜电镀液添加剂研究历史, 本文梳理了PCB电路板、IC大马士革互连以及TSV铜电镀液添加剂的最新研究现状, 提炼总结了TSV电镀铜添加剂及作用机理研究面临的关键问题, 以期对TSV电镀铜填充添加剂与国产化镀液研发提供一些启发.

2 添加剂分子设计合成

2.1 加速剂

酸性镀铜液中加速剂主要为含硫脂肪族有机分子, 典型官能团有二硫基团(-S-S-)、磺酸基团(-SO₃H)和硫醇基团(-SH)等, 3-巯基-1-丙磺酸钠(MPS)和双-(3-磺丙基)-二硫化物(SPS)是常见的加速剂.

2013年, Dow等^[12,13]提出了一种新的加速剂分子3,3-硫代双(1-丙磺酸酯)—TBPS, 分子结构如图1所示, 使用计时电位法研究TBPS对铜电沉积的加速作用及其与氯离子和硫酸的化学作用, 结果表明, TBPS对铜电沉积的加速作用依赖于Cl⁻和H₂SO₄浓度, 在适当的Cl⁻和酸浓度下, TBPS上的硫醚和两个-SO₃Na基团可以同时作为加速基团, 较少的含量就能加快铜层生长, 加速能力与MPS相当.

2020年, Xiao等^[14]提出了一种新的添加剂分子DMPS, 分子结构如图2所示, 结合计时电流法和循环伏安法对DMPS的加速性能进行研究, 结果表明, 无论镀液中Cl⁻是否存在, DMPS均可表现出加速作用, 加速作用大于MPS.

2021年, 电子科技大学Wang等^[15]以SPS/MPS和Cu(II)为原材料合成加速剂A SPS/MPS-Cu(II)络合物, 和加速剂SPS相比, 其具有更高的加速效率, 避免了加速剂在作用过程中副反应产生. 2022年, 深圳市创智科技有限公司^[16]提出以二甲基甲酰胺基磺钠和2-噻唑烷硫酮为原料, 以质量浓度比为1:2进行配比, 合成新的复合加速剂, 宣称该复合加速剂无需Cl⁻的协同作用就可提高铜的沉积效率, 铜层均匀致密且填孔率在95%以上.

2.2 抑制剂

酸性镀铜液中抑制剂通常为含氧聚合物, 分子量较大, 镀液中扩散速度慢, 非均匀的覆盖在TSV表面和孔内, 造成电流密度重新分配, 使TSV表面铜沉积速

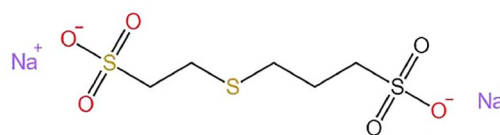


图1 TBPS的分子式 (网络版彩图)
Figure 1 Molecular formula of TBPS (color online).

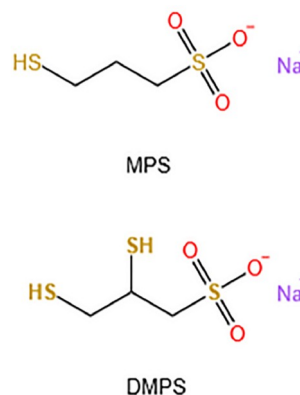


图2 MPS和DMPS的分子式 (网络版彩图)
Figure 2 Molecular formula of MPS and DMPS (color online).

度减慢, 是实现“自底向上”填充的关键条件之一. 抑制剂主要有2类, 一类是聚乙二醇、聚丙烯醇类, 分子量范围在4000~20000之间, 另一类是嵌段聚环氧化合物, 如EO/PO, 分子量在1000~3000之间.

2004年, Enthone Inc公司^[8]提出将EO/PO作为TSV电镀的抑制剂, 相比于其它抑制剂, 具有更好的抑制能力, 可以实现深度140 μm, 深宽比3:1、4:1的TSV完全无孔洞填充. 2017年, Novellus Systems公司^[17]发现了有机双态抑制剂如: 通佐溴铵、BDHAC、DVF200C和DSI等, 可以在低于临界电位下抑制铜沉积, 实现了直径10 μm、深度60 μm TSV的完全填充. 2019年, 中南大学Wang等^[18]通过循环伏安法、计时电流法研究了PEG600、PEG2000、PEG6000和PEG10000分子对TSV电镀铜填充性能的影响, 结果表明, 分子量较高的PEG具有更强的抑制能力. 2021年发现单组分添加剂3-(2-(4, 5-二氢噻唑-2-基)二磺酰基)丙烷-1-磺酸/磺酸盐(SH110), 分子结构如图3所示^[19]. 使用线性扫描伏安法、分子动力学模拟和量子化学计算对SH110性能进行研究. 结果表明, SH110通过DHT和MPS吸附到铜表面, 有加速作用又有抑制作用, 加速作用优于常规添加剂SPS, 在更宽的电位范围内表现出更好的自下而

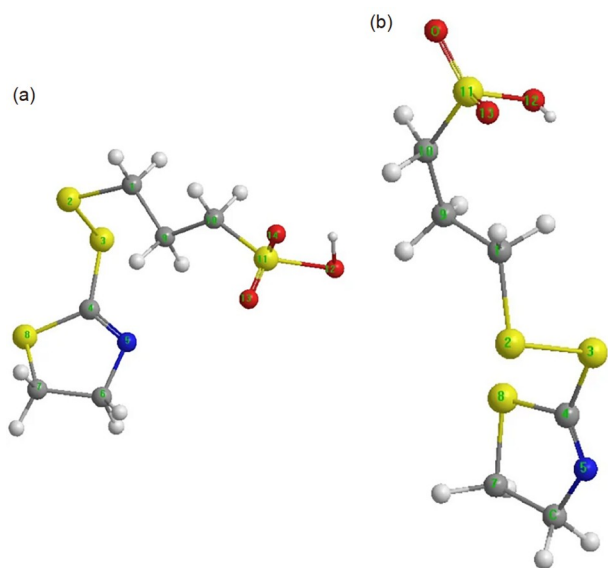


图3 SH110的分子式。(a) 初始结构。(b) 平衡结构^[19](S: 黄; C: 灰; O: 红; N: 蓝; H: 白)(网络版彩图)

Figure 3 Molecular formula of SH110. (a) Initial structure, (b) the structure in equilibrium (S: yellow; C: grey; O: red; N: blue; H: white) [19] (color online).

上填充能力, 具有实现TSV完全填充的能力。

2.3 整平剂

整平剂通常是含氮聚合物, 易在TSV表面或孔口吸附, 阻止铜离子沉积, 使铜离子在整平剂较少的孔底生长。

从商业应用的角度出发, 2005年, Uyemura公司^[20]发明了一种新的含氮聚合物类整平剂, 在具有小直径、高深宽比的基板上表现出优异的填充性能, 可以实现直径50 μm、深度150 μm TSV的完全填充。2011年, BASF SE公司^[21]以芳香族聚酰胺为原料, 合成了一种新的整平剂分子, 与其他芳香族聚合物添加剂如聚乙烯吡啶相比, 降低了杂质含量, 可以快速实现直径5 μm、深度55 μm TSV的完全填充, 同时可以减少退火后的应力残留问题。2013年, 上海新阳半导体材料股份有限公司^[11]以聚乙二醇和聚乙烯醇为原材料, 合成了一种新的脂肪醇聚氧乙烯醚表面活性剂类整平剂, 可以实现直径10 μm/20 μm、深度100 μm TSV的完全填充。2017年, 德国艾托特克公司^[22]发明了一种新的含氮聚合物类整平剂, 可以实现直径5 μm、深度50 μm TSV的完全填充。

从科学研究角度出发, 健那绿(JGB)作为一种典型

的整平剂, 被科研人员广泛研究。带有一个季铵阳离子和一个Cl⁻, 由于季铵阳离子的选择性吸附, 它优先吸附在突起处以抑制铜沉积速率。但JGB在镀液中不稳定, 易分解, 使用寿命短, 且无法适用多种应用场景。为了克服JGB的缺陷, 提高镀液的性能, 新型整平剂分子的研究受到了国内外学者的关注, 大致可以分为季铵盐类表面活性剂、含氮杂环分子、含氮聚合物和无机分子四类。

2.3.1 季铵盐类表面活性剂

2006年, Moffat等^[23]将十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)作为一种新型整平剂, 通过电化学分析和电镀填充实验对DTAC性能进行研究。结果表明, DTAC可以在铜表面吸附, 通过阳离子端基与SPS的阴离子端基发生离子配对反应使加速剂失活, 从而抑制铜层生长, 在保证微孔完全填充的情况下, 可以有效防止过填充现象发生。2009年, Dow等^[24]继续采用计时电位法和电镀填充实验研究了JGB、DB、MV、SO、ABPV五种季铵盐的抑制性能, 分子结构如图4所示, 研究结果表明, JGB、DB、SO、ABPV可以抑制铜沉积, 且抑制作用JGB>DB>ABPV>SO。

2012年, Manu等^[25]将有机染料亚甲蓝(MB)作为整平剂, 通过电化学测量和电镀填充实验研究MB浓度对直径200 μm、深度1500 μm孔金属化填充的影响,

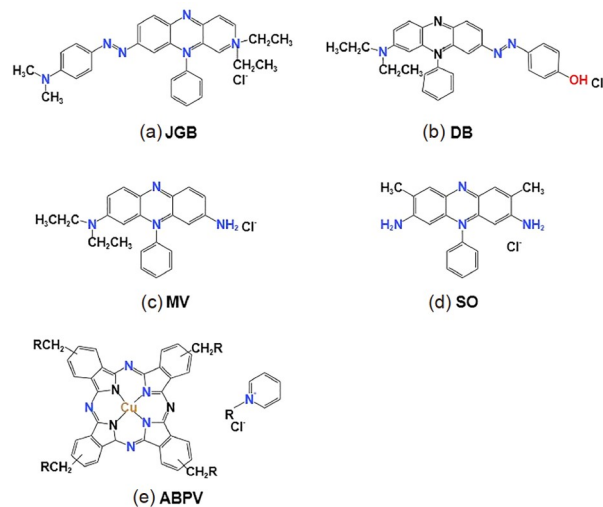


图4 五种分子结构 (a) JGB. (b) DB. (c) MV. (d) SO. (e) ABPV (网络版彩图)

Figure 4 Five molecular structures (a) JGB. (b) DB. (c) MV. (d) SO. (e) ABPV (color online).

不同MB浓度下铜沉积物表面形貌如图5所示。研究表明, MB的临界浓度为5 ppm, 低于5 ppm时镀层表面光滑, 无凹凸现象, 高于5 ppm时, 出现孔洞等缺陷。2015年, Kim等^[26]以戊二醇为原料合成了具有两个季铵基的有机分子, 合成方法如图6所示, 通过线性扫描伏安法, 循环伏安法研究其电化学行为。结果表明, 合成的整平剂分子具有对流依赖吸附性, 选择吸附对流

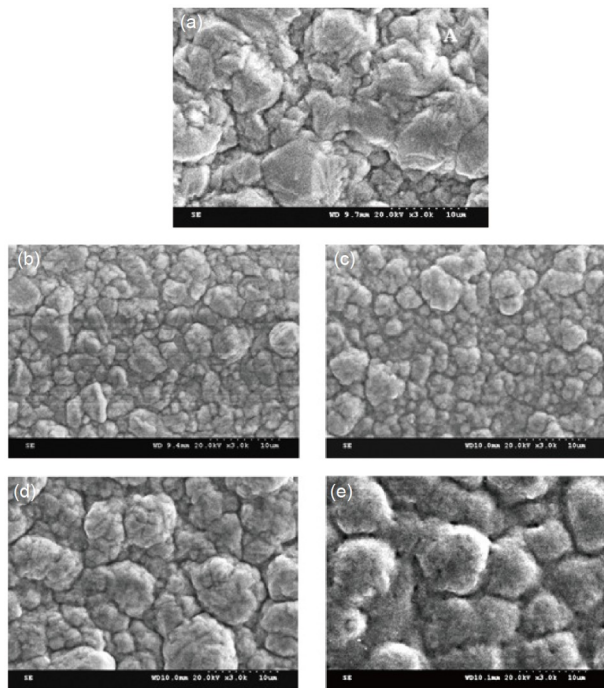


图5 不同MB浓度下铜沉积物的SEM图^[25]。(a) 0 ppm MB。(b) 5 ppm MB。(c) 10 ppm MB。(d) 20 ppm MB。(e) 30 ppm MB

Figure 5 SEM images of copper deposits at different MB concentrations ^[25]。(a) 0 ppm MB。(b) 5 ppm MB。(c) 10 ppm MB。(d) 20 ppm MB。(e) 30 ppm MB。

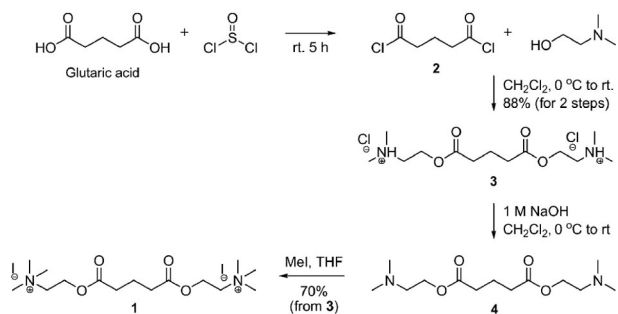


图6 含有两个季铵基整平剂分子的合成方法^[26]

Figure 6 Synthesis of leveler molecules containing two quaternary ammonium groups ^[26]。

作用强的位置, 增强对Cu还原的抑制作用, 对直径6.5 μm、深度40 μm的TSV进行电镀试验, 20分钟内可实现完全填充。

2020年, Wang等^[27]通过调整烷基链和芳基长度, 设计并合成了多个含有两个季铵基的QA衍生物, 其合成示意图和作用原理如图7所示, 通过电化学测试、XPS、AFM和接触角测试对整平剂性能进行分析。研究表明, 6种衍生物与铜表面会产生强相互作用, 均表现出不同程度的铜沉积抑制能力, 其中DCQA-C8-QAC最佳, 抑制作用超过JGB。同年, Wu等^[28]将十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)作为整平剂, 通过电化学测试和TSV电镀填充实验对CTAB性能进行研究。结果表明, 与JGB相比, CTAB具有更好的扩散性能和电沉积抑制效果, 获得了直径20 μm、深度200 μm TSV的完全填充。2022年, Yang等^[29]将龙胆紫(GVT)作为整平剂, 使用计时电位法、循环伏安法和密度泛函理论计算对GVT性能进行研究。结果表明, GVT的抑制作用弱于JGB, 但在相同的电流密度下, GVT在孔内和孔外的浓度差大于JGB。

2.3.2 含氮杂环分子

2012年, Wang等^[30]将硝基四唑蓝氯化物(NTBC)作为整平剂, 使用原子力显微镜(AFM)和X射线光子能谱(XPS)研究NTBC与铜表面之间的相互作用, 借助旋转圆盘电极评估NTBC的电化学行为。研究表明, NTBC可以在铜表面上形成吸附层, 起到抑制铜层沉积的作用, 通过改变NTBC的浓度演示了V型/X型

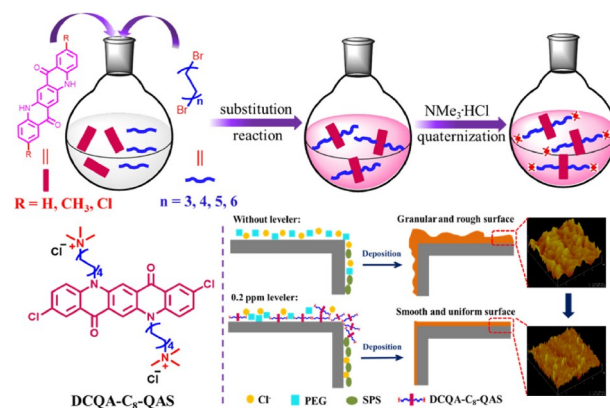


图7 DCQA-Cs-QAS合成示意图及其作用原理^[27] (网络版彩图)

Figure 7 Schematic diagram of the synthesis and the action mechanism of DCQA-Cs-QAS ^[27] (color online).

等不同填充模式。同年, Wang等^[31]基于线性扫描伏安法、计时电位法和密度泛函理论计算分析了JGB和ST分子抑制作用, 结果表明, JGB的给电子能力高于ST, 阴极铜电沉积的抑制作用更强, 且JGB的主要反应位点为N=N或氨基偶氮苯区。

2015年, Ren等^[32]使用电化学测量、量子化学计算、分子轨道和Fukui函数计算研究了一系列含不同官能团含氮杂环化合物作为整平剂的镀液性能, 分别是6-甲基-2-吡啶腈(MPC)、2-巯基嘧啶(2-MPD)、4-氨基-6羟基-2-巯基嘧啶(AHMP)、4-羟基-2-巯基-6-甲基嘧啶(HMMP)、4,6-二甲基-2-巯基嘧啶(DPT)和2-巯基吡啶(2-MP), 分子结构如图8所示。电化学测量结果表明, AHMP、HMMP、DPT和2-MP对铜沉积具有抑制作用, 且2-MP>DPT>HMMP>AHMP。量子化学计算表明, 分子的HOMO和LUMO轨道之间的能量差距越小, 更易吸附在铜层表面, 抑制作用更强。分子轨道和Fukui函数计算表明, -SH和=S官能团是主要的活性位点, 因此带有-SH或=S官能团的含氮杂环有机分子也可以成为潜在的整平剂。

2017年, Zhu等^[33]使用线性扫描伏安法、计时电位法和直径60 μm、深度120 μm的TSV电镀填充实验研究了JGB、ST和mST三种有机分子的抑制作用强弱, 结果表明, 抑制作用mST>JGB>ST, 且mST分子结构中苯环的修饰羟基对提高整平剂的性能发挥有效作用, 为后续分子合成提供了一种新的途径。

2019年, Wang等^[34]将2, 2-二硫二吡啶(DTDP)作为整平剂, 通过量子化学计算、分子动力学(MD)模拟、扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)、X射线光电子能谱(XPS)和电化学测试, 对DTDP的性能进行研究, 研究认为, DTDP具有丰富的活性位点和较强的吸附能力, 可以吸附在铜表面形成吸附膜, 改善铜层表面形貌, 增加阴极极化, 从而抑制铜的沉积。2022年, Li等^[35]将BG作为新的整平剂, 利用电化学测试(CV、EIS、GM)、量子化学计算和分子动力学(MD)模拟进行性能研究, 研究认为BG通过增加铜离子反应能量势垒增大阴极极化, 抑制反应发生, 作用机理如图9所示。

2.3.3 含氮聚合物

2007年, Mark等^[36]将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为新的整平剂, 使用电化学测试对分子性能进行表征, 结果表明, PVP (>200 ppm)在Cl⁻存在下对铜沉积具有

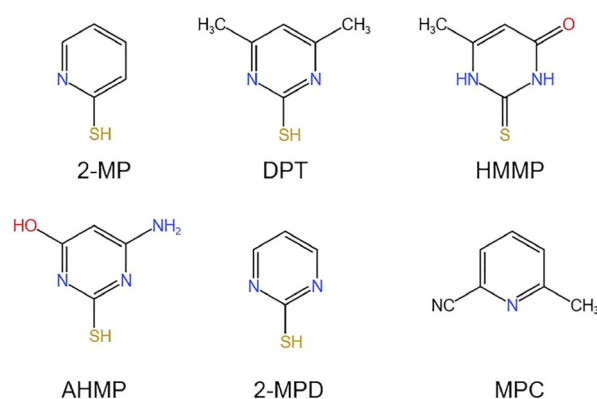


图8 6种含氮杂环整平剂分子式^[32] (网络版彩图)

Figure 8 Molecular formula of six nitrogen-containing heterocyclic leveling agents [32] (color online).

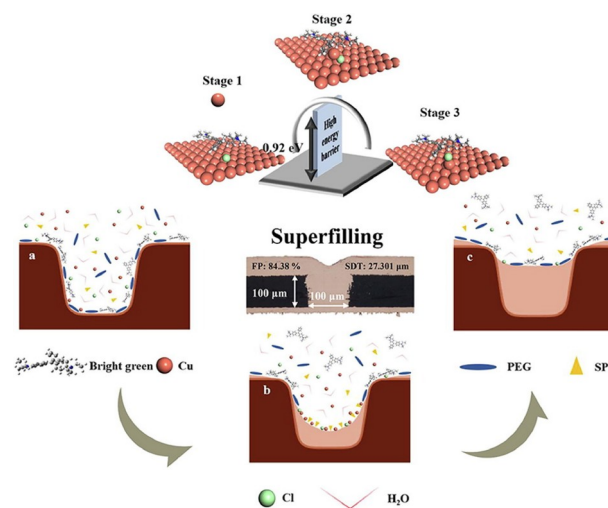


图9 BG作用机理^[35] (网络版彩图)

Figure 9 Action mechanism of BG [35] (color online).

快速抑制作用。2013年, Masanori Hayase等^[37]将聚乙烯亚胺(PEI)作为整平剂, 通过计时电流法对PEI性能进行表征, 结果表明, PEI通过使加速剂失活, 从而抑制铜层生长。

2018年, Zheng等^[38]将1-乙烯基咪唑和1,4-丁二醇二缩水甘油基作为原料, 合成新的整平剂VIBDGE, 通过量子化学计算、分子动力学模拟和电化学测试, 对整平剂的性能进行表征。结果表明, 单独的1-乙烯基咪唑和1,4-丁二醇二缩水甘油醚分子没有抑制铜层生长的能力, 但合成的VIBDGE(图10)由于N和O原子对铜层具有强的吸附力, 可以平铺在铜层表面, 抑制铜层

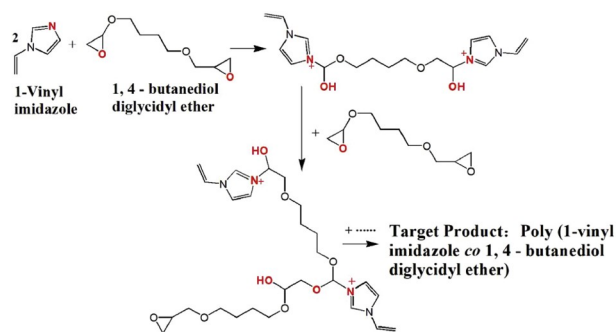


图 10 VIBDGE分子的合成路径^[38] (网络版彩图)
Figure 10 Synthetic pathway of VIBDGE molecule ^[38] (color online).

生长. 2020年, Li等^[39]将咪唑和1,4-丁二醇二缩水甘油基作为原料, 合成新的整平剂分子PBDGE, 使用线性扫描伏安法、计时电流法、量子化学计算和分子动力学(MD)模拟对PBDGE分子进行研究. 结果表明, PBDGE与其他添加剂具有较强的配位效应, 且吡咯环是主要吸附位点.

2.3.4 无机分子

目前整平剂多使用有机分子, 如JGB、DB、MB等有机染料或DTDP、PEI等含氮杂环/含氮聚合物. 但有机分子合成复杂, 工序较多, 易高温分解, 镀液使用寿命短. 卤素离子因其外层价电子多, 反应性质活泼, 受到了部分学者的关注与研究. 2016年, Kim等^[40]采用 I^- 代替有机整平剂进行铜自下而上填充, 通过电化学测试分析研究 I^- 对加速剂和抑制剂吸附的影响. 结果说明, I^- 具有对流依赖吸附性质, 一小时内实现深度 $40\ \mu\text{m}$ 、直径 4 、 7 、 $9\ \mu\text{m}$ TSV的完全填充. 2018年, Kim等^[41]引入硫脲来增大添加剂 I^- 对TSV侧壁的抑制作用, 借助电化学测试进行验证. 结果表明, 硫脲增大了整平剂的抑制效果, 填充时间减少一半. I^- 作为无机整平剂时, 容易在TSV顶端形成不稳定的CuI抑制层, 大大降低了铜电沉积效率. 为了克服其缺陷, 2019年, Sung等^[42]研究 Br^- 作为 I^- 的替代品进行TSV的金属化填充, 利用电化学测试进行性能表征. 结果表明, 虽然抑制作用 I^- 大于 Br^- , 但后者形成了更稳定的抑制层, 在相同的外加电流密度下, Br^- 的填充速率是 I^- 的两倍.

综上所述, 从三种添加剂的分子结构上看, 加速剂主要以SPS/MPS分子为主, 在此基础上对分子进行相

应改性, 端基为磺酸基, 带有负电, 可以吸附Cu(II), 加快铜层生长. 抑制剂通常为含氧聚合物, 如PEG、PPG和EO/PO等分子, 在铜表面形成抑制层, 阻止铜层生长. 整平剂主要可以分为季铵盐类表面活性剂、含氮杂环分子、含氮聚合物和无机分子四类, 如聚乙烯亚胺(PEI)、十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)、 NH_4I 、 NH_4Br 等分子, 易吸附于阴极, 尤其是易于吸附表面的高电流密度区域, 使镀层表面趋于平坦.

从添加剂分子设计与合成、研究方法等方面看, 新型添加剂分子结构设计和合成的研究大多基于大批量的实验探索, 借助经典RDE电化学测量、量子化学计算和分子动力学模拟等方法对添加剂的性能进行评价, 研发周期长, 成本高, 未来应用人工智能技术的发展, 进一步提高添加剂分子设计筛选效率将是重要发展方向.

3 添加剂作用机理研究

3.1 SPS/MPS加速机理研究

2003年, Moffat等^[43]在MPS+PEG+ Cl^- 或SPS+PEG+ Cl^- 的镀液体系中, 发现MPS可以通过Cu(II)自发氧化成SPS, 而SPS可以被Cu(I)还原成MPS. 2004年, Moffat等学者^[44]继续在SPS-PEG- Cl^- 镀液体系中使用循环伏安法揭示SPS的吸附及失活行为之间的依赖性. 结果表明, SPS分子中带电荷的 $-SO_3H$ 为加速基团, 其可以吸附在铜表面, 降低表面的沉积电位, 从而加速铜层沉积.

2006年, Gewirth等^[45]在MPS或MPS+ Cl^- 的镀液体系中使用电化学、差分电容和原位电化学扫描隧道显微镜(EC-STM)研究MPS分子在有 Cl^- 或不含 Cl^- 的情况下, 与Cu(100)表面的相互作用. 如图11所示, 在 $-0.2\sim-0.5\ \text{V}$ 之间的电位区域不添加 Cl^- , MPS产生较强吸附(2×2), 在 Cl^- 存在下, 在Cu(100)表面上也显示(2×2)吸附, 表明 Cl^- 是否存在, 都不会影响MPS在Cu(100)面上的吸附.

2006年, Guymon等^[46]在SPS+ Cl^- +PEG或MPSA+ Cl^- +PEG镀液体系中使用电化学方法分析了SPS、MPSA在铜电沉积过程中的作用. 计时电位法实验结果表明, 在没有 Cl^- 的情况下, 向电镀液中添加SPS或MPSA都会抑制铜沉积. 加入 Cl^- 后, 观察到SPS或MPSA从抑制到加速的快速转变. 表明, Cl^- 会与SPS/

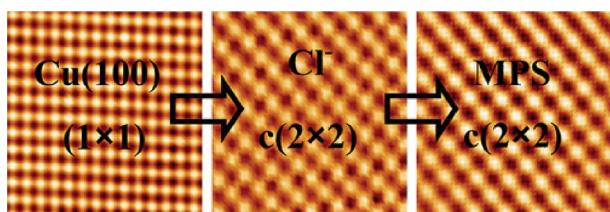


图 11 MPS在Cu(110)面上的吸附^[45] (网络版彩图)
Figure 11 Adsorption of MPS on Cu(110) surface ^[45] (color online).

MPSA形成复合络合物, 该络合物可以促进电子转移, 加快铜沉积反应. 2007年, Okubo等^[47]在SPS/MPS+Cl⁻+PEG镀液体系中使用RRDE技术研究了Cu(I)与SPS或MPS和Cl⁻的相互作用. 结果显示, Cu(I)作为Cu(II)沉积反应的中间产物, 其络合物浓度的高低与Cl⁻和SPS的浓度有关, 且可以通过玻璃碳环电极上的电流峰值进行表征.

2011年, Barkey等^[48]在MPS/SPS、MPS/SPS+CuCl⁻体系中通过¹NMR (Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)的氢谱和碳谱进行MPS、SPS和CuCl⁻相互作用研究. 结果表明MPS与CuCl⁻反应会产生Cu(I)-硫代物, 但是没有发现SPS与CuCl⁻反应生成Cu(I)-SPS的相关证据. 2012年, Broekmann等^[49]在MPS/SPS、MPS/SPS+Cl⁻镀液体系中采用循环伏安法、原位扫描隧道显微镜(STM)和密度泛函理论(DFT)等手段, 针对Cl⁻与SPS在Cu(100)与电解质溶液界面的相互竞争开展研究, 提出曲率增强加速覆盖(CEAC)模型的SPS循环机制, 如图12所示. 他们认为: Cl⁻是最先吸附在铜表面的添加剂, 形成致密的Cu-Cl⁻吸附层. 然后, SPS物理吸附在Cu-Cl⁻层. 这种物理吸附反应是不稳定的, 自发分离为MPS, 如反应第二步和第三步, 体系有利于S-Cu形成, 不利于S-Cl键的形成, 导致MPS在铜表面聚积, 而Cu-S键在铜表面的覆盖程度降低, MPS-Cu吸附层形成. MPS-Cu吸附层可以传递阴极电极上的电子, 使Cu(II)还原成Cu(I), 而自身再次被氧化成SPS, 如第五步所示. 但是本文并没有详细说明Cu(II)从溶液中吸附到SPS/MPS-Cu-Cl⁻的过程, 以及Cl⁻在其中起到的作用. 2019年, Schmidt等^[50,51]采用电化学和隔绝壳层的纳米粒子增强拉曼光谱(SHINERS)相结合的方法, 对铜的沉积进行研究. 结果表明, SPS通过-SO₃H吸附在铜层表面, 使近表面的Cu(II)离子从水分子中溶解, 形成Cu(II)-SPS-Cl⁻-Cu络合物, 而Cl⁻是形成近表

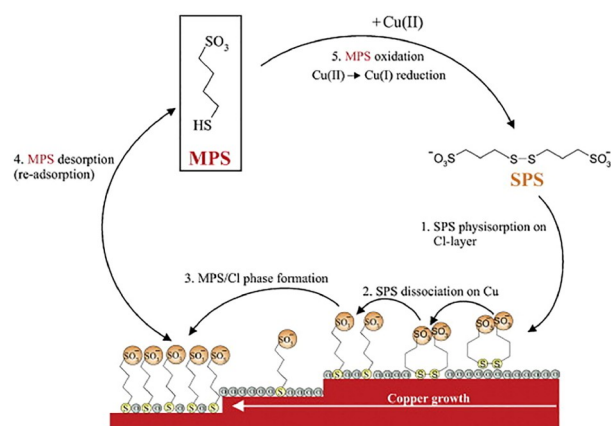


图 12 SPS反应循环示意图^[49] (网络版彩图)
Figure 12 Schematic diagram of the SPS reaction cycle ^[49] (color online).

面铜络合物的必要条件, 络合物通过电子转移反应使Cu(II)被逐渐还原生成Cu(I)-Cu(0).

3.2 PEG抑制机理研究

1998年, Kelly等^[52]在PEG、PEG+Cl⁻镀液体系中针对聚乙二醇(PEG)和Cl⁻相互作用问题, 采用电化学阻抗谱(EIS)进行分析. 结果表明, 在没有Cl⁻的条件下, PEG不会吸附在铜晶体表面. Cl⁻是PEG吸附在铜晶体表面关键物质, 吸附的PEG和吸附的Cu(I)竞争铜晶体表面的自由吸附位点, 阻碍了铜的沉积, Cl⁻和PEG共同作用下, 产生抑制作用. 2002年, Hayase等^[53]针对PEG在镀铜填充过程中的抑制作用, 在PEG、PEG+Cl⁻镀液体系中采用电化学测试和电镀铜填充实验进行研究. 发现PEG对Cu(II)电化学沉积的抑制作用与Cl⁻的浓度密切相关, 提出“Cl⁻消耗模型”: 由于扩散的限制, 在沟槽底部Cl⁻的减少量大于沟槽表面减少量, 抑制作用在沟槽底部减弱, 从而在沟槽底部发生快速电沉积.

2003年, Gewirth等^[54]针对PEG与Cl⁻对铜沉积过程中的协同抑制作用问题, 采用表面增强拉曼光谱技术研究PEG、Cl⁻在铜表面形成化学键状态. 他们提出两种PEG-Cu-Cl⁻配合物的结构模型, 如图13所示: 模型I: Cu原子与PEG的两个羟基氧原子结合一个氯原子. 模型II: Cu原子与一个PEG的烯醚的氧原子和一个羟基的氧原子结合一个氯原子形成氯化物配体. 他们认为PEG-Cu-Cl⁻配合物分子通过Cl⁻与电极形成强烈的化学键, PEG分子把Cu(I)包裹在里面, 难以得到电子生成单质铜, PEG在没有Cl⁻存在的情况下, 无法与铜

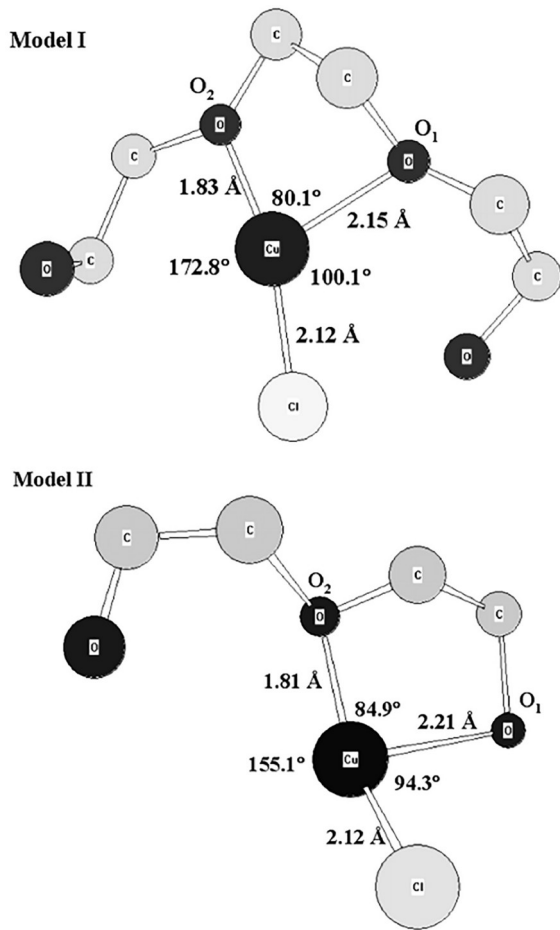


图 13 两种PEG-Cu-Cl配合物的结构模型^[54]. 模型I: Cu原子与PEG的两个羟基氧原子结合一个氯原子形成配体; 模型II: Cu原子与一个PEG的烯醚氧原子和一个羟基氧原子以及一个氯原子形成配体

Figure 13 Structural models of two PEG-Cu-Cl complexes [54]. Model I: Cu atom forms a ligand with two hydroxyl oxygen atoms of PEG combined with a chlorine atom. Model II: Cu atom forms a ligand with an enol ether oxygen atom and a hydroxyl oxygen atom of PEG and a chlorine atom.

表面形成强烈吸附, 无法起到抑制铜沉积的作用.

2008年, Wang等^[55]在PEG、PEG+Cl⁻镀液体系下, 使用线性扫描伏安法和电化学阻抗法对PEG在铜表面的吸附-解吸行为进行研究. 结果表明, 当Cl⁻不存在时, PEG主要通过PEG-Cu(II)范德华力和PEG-Cu(I)静电力两种作用力吸附在阴极表面. 当Cl⁻存在时, PEG的吸附主要以PEG-Cu(II)-Cl⁻和PEG-Cu(I)-Cl⁻的形式存在, PEG的吸附强度大大增强. 因此, PEG的吸附和解吸电位范围被拓宽, PEG在更宽的电位范围内对铜沉积表现出更强的抑制作用. 2010年, Vereecken

等^[56,57]在PEG+Cl⁻镀液体系中, 针对PEG进行了一系列电化学研究, 从临界电位出发对PEG-Cu(II)/Cu(I)-Cl⁻体系的动力学反应过程进行分析. 结果表明, 相比于Cu(II)-PEG-Cl⁻, Cu(I)-PEG-Cl⁻更能稳定地吸附在电极表面.

2020年, He等^[58]在PEG+Cl⁻镀液体系中, 利用电化学方法、结合密度泛函理论计算和分子动力学模拟, 研究了温度对PEG-Cu(I)-Cl⁻吸附的影响. 结果表明, 如图14所示, 温度升高, PEG-Cu(I)-Cl⁻中的PEG-Cu(I)键能减少, Cu(I)不稳定, 在电镀过程中更易被电子还原, 从而使PEG的抑制作用减弱.

3.3 整平剂作用机理研究

2009年, Wang等^[59]在VMS(基础电镀液)+JGB镀液体系中, 通过电化学方法、质谱和核磁共振波谱以及量子化学计算研究了JGB在电镀过程中的吸附行为和机理. 结果表明, JGB在低极化电位下在阴极表面上被还原为产物A, 同时从阴极表面解吸. 与JGB相比, 产物A的吸附强度随电位负向移动而增加, 能在高的过电位范围内稳定吸附在阴极表面, 从而起到整平作用. 同年, Dow等^[60]在VMS+SPS+PEG+DB的镀液体系中, 借助计时电位法、扫描电子显微镜(SEM)和X射线衍射(XRD)对DB的性能进行研究表征. 结果表明, JGB通过与PEG-Cl⁻形成络合物增强对铜沉积的抑制, 而DB通过抑制SPS-Cl⁻的活性, 从而抑制铜沉积速率.

2012年, Wang等^[61]在*n*-丁基甲基溴化吡啶(PP₁₄Br)+VMS的镀液体系中, 使用分子动力学模拟和电化学测试研究其作用机理. 结果表明, PP₁₄Br在电场作用

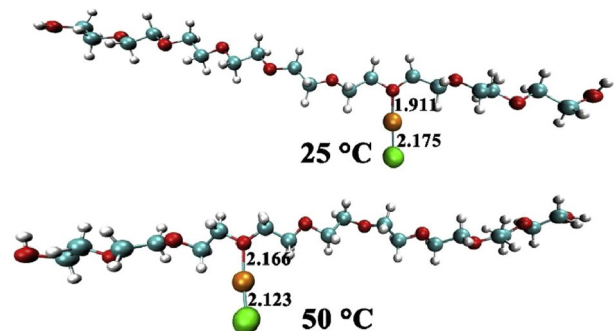


图 14 PEG-Cu(I)-Cl⁻在25 °C和50 °C下的分子式和键能^[58] (Cl: 绿, C: 青色, O: 红, Cu: 橙, H: 白) (网络版彩图)

Figure 14 Molecular formula and bonding energies of PEG-Cu(I)-Cl⁻ at 25 °C and 50 °C [58] (Cl: green, C: cyan, O: red, Cu: orange, H: white) (color online).

下通过嘧啶环吸附在铜表面, 从而抑制铜沉积. 2017年, Tang等^[62]在含有4,6-二甲基-2-巯基嘧啶(DMP)的镀液体系中, 利用量子化学计算和分子动力学模拟等方法详细研究其作用机理. 结果表明, DMP分子中的N原子和-SH是活性基团, 通过嘧啶环平行吸附在铜表面, 增加表面覆盖度, 从而抑制铜沉积.

3.4 SPS-PEG协同作用机制

2004年, Kondo等^[63]在PEG+SPS+Cl⁻镀液体系中, 基于阴极的电沉积形貌、石英晶体微天平(QCM)、俄歇电子、电化学测量等手段, 分析加速/抑制剂的相互作用. 结果表明, 当电镀液中只含PEG和Cl⁻添加剂, PEG分子可以完全吸附在铜层, 电流密度保持不变. 将1 ppm的SPS添加到溶液中, 电流密度会随着时间的推移开始增加, 说明加入SPS后, PEG被SPS取代, 铜电沉积发生细化, SPS添加剂具有去除PEG分子并细化沉积晶粒结构的作用.

2004年, Moffat等^[44]在SPS+PEG+Cl⁻的镀液体系中, 利用循环伏安法和计时电流法揭示SPS-PEG相互作用下的铜电沉积动力学. 结果表明, 在电镀初期PEG与Cl⁻协同相互作用并形成钝化膜, 将金属沉积速率抑制两个数量级. 随着时间的进行, SPS会取代PEG的位点, 导致钝化表面配合物的破坏以及金属沉积速率的加速. 2007年, Walker等^[64]在SPS/MPS+PEG+Cl⁻的镀液体系中, 利用电化学原位椭圆偏振光谱法研究PEG与SPS的竞争吸附. 结果表明SPS在铜表面的吸附强于PEG的吸附, 且这种竞争吸附与电极表面的电位有关.

2012年, Li等^[65]在SPS+PEG+Cl⁻的镀液体系中, 利用线性扫描伏安法(LSV)和循环伏安法(CV)研究加速剂-抑制剂的竞争吸附关系. 结果表明, 在负电位较小的区域, 加速剂表现出较强的吸附性能, 而抑制剂在负电位相对较大的区域发挥作用. 2013年, Mroczka等^[66]在SPS+PEG+DTAC+Cl⁻的镀液体系中, 针对PEG-Cl⁻-SPS相互作用机制的问题, 采用原子力显微镜(AFM)、光学轮廓仪(OP)和飞行时间二次离子质谱(ToF-SIMS)进行研究, 如图15所示. SPS通过物理吸附在铜晶体表面, 吸附程度取决于施加的电位/电流密度, 并显示电流密度越高, SPS的稳定性越好. 但该物理吸附不稳定, 会自发分解成MPS, 导致MPS的产生和累积, 通过化学吸附形成MPS-Cu, MPS能够分解PEG-

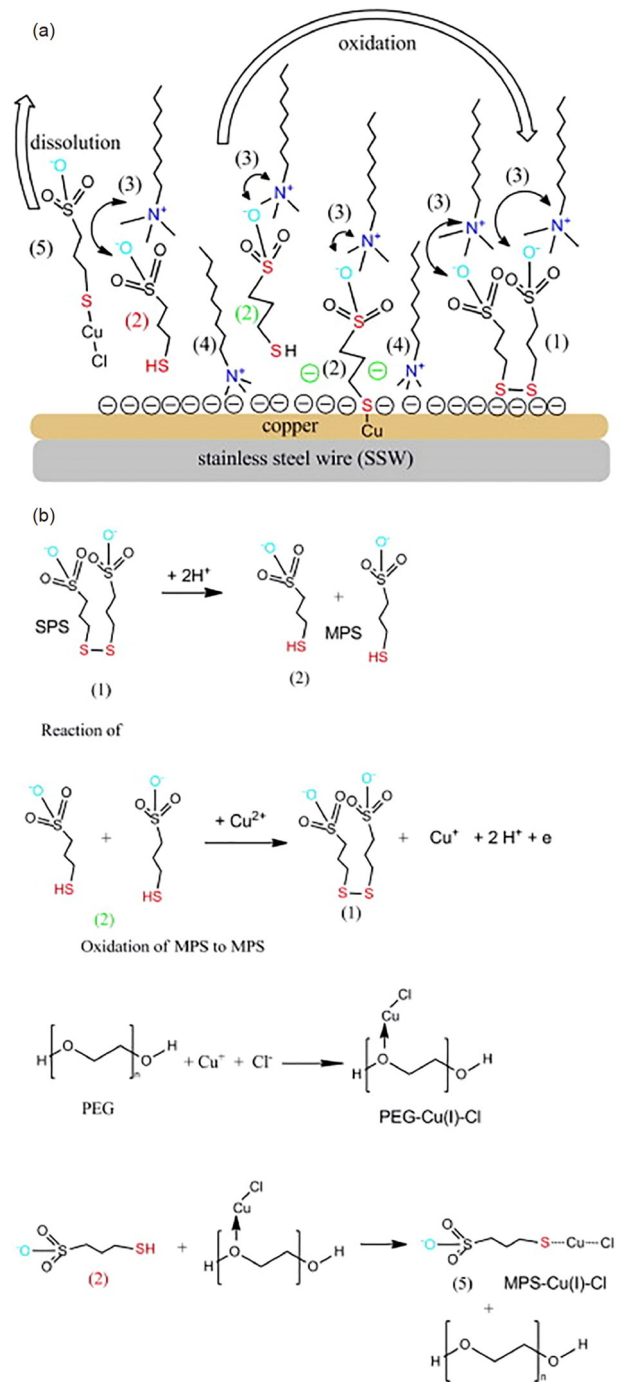


图15 PEG-Cl⁻-SPS在铜电沉积下的相互作用^[66] (网络版彩图)

Figure 15 PEG-Cl⁻-SPS interactions during copper electrodeposition [66] (color online).

Cu(I)/Cu(II)-Cl⁻形成MPS-Cu(I)/Cu(II)-Cl⁻复合物, 导致PEG从铜表面解离.

关于SPS/MPS的加速机理, 学者普遍接受的观点

为 Cl^- 首先吸附在铜表面,形成致密的 $\text{Cu}-\text{Cl}^-$ 吸附层。然后,SPS物理吸附在 $\text{Cu}-\text{Cl}^-$ 层,SPS端基为磷酸基,带有负电,可以吸附 $\text{Cu}(\text{II})$ 。而且由于SPS物理吸附不稳定,部分SPS会自动分解为两个MPS,形成 $\text{Cu}-\text{Cl}^-$ -SPS- $\text{Cu}(\text{II})$ 或 $\text{Cu}-\text{MPS}-\text{Cu}(\text{II})$ 络合物。该络合物会转移阴极电极上的电子,逐渐生成 CuCl 和 Cu 单质,实现铜的沉积。

关于PEG的抑制机理,学者们普遍认为,PEG需要与 Cl^- 相互作用,形成 $\text{PEG}-\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})-\text{Cl}^-$ 络合物吸附在铜层表面,与 $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{I})$ 竞争活性位点,从而阻止铜层生长。关于SPS-PEG的协同作用,学者普遍认同的观点为:SPS和PEG都通过 Cl^- 在铜层表面进行吸附,SPS起加速作用,PEG起抑制作用。但是由于SPS在铜表面的吸附强于PEG的吸附,会逐渐取代PEG的活性位点,使PEG分子失活。

整平剂的作用机理目前研究报道相对较少,尚未形成共识,需要进行更深度的研究。一般认为整平剂起到抑制作用主要有三种方式,一种是整平剂在铜表面进行吸附,使铜离子占据的空间位点减少,一种是通过与 $\text{PEG}-\text{Cl}^-$ 相互作用,增强 $\text{PEG}-\text{Cl}^-$ 的抑制作用,一种是通过使SPS- Cl^- 失活,从而降低铜的沉积速度。未来借助人工智能和先进测试研究方法如电化学原位椭圆偏振光谱法、飞行时间二次离子质谱、表面增强拉曼光谱等,从分子或原子层面深入研究整平剂分子微观作用机制以及与加速剂、抑制剂的协同作用机理将是重要发展方向。

从研究方法上看,添加剂的作用机理研究多采用实验室配置的含有一种或两种添加剂的镀液,各种添加剂之间配合、镀液体系兼容性验证等较少涉及,研究结果存在一定局限性,与实际晶圆级TSV电镀工艺存在一定差异,强化高性能铜电镀液导向,将有助于提升研发质量。

4 TSV孔电镀铜填充机理与模型研究

TSV的电镀填充过程与添加剂密切相关,基于PEG-SPS的协同作用,忽略整平剂的作用,学者们提出了许多数学模型来预测TSV电镀过程。2001年,Mof-fat等^[67]认为加速剂的积累是促使孔内铜沉积加速的原因,并提出了曲率增强加速剂覆盖模型(CEAC),即在电镀初期,PEG作为大分子其扩散速度缓慢,到达孔

底时间长,沿着孔口及侧壁浓度梯度依次递减。而SPS扩散速度较快,优先在孔底进行聚集。随着填充的进行,单位面积上SPS的吸附量不断增加,进而加快孔内铜的沉积速率。同年,West等^[68]基于曲率增强加速剂覆盖模型(CEAC),在SPS+PEG+ Cl^- 的镀液体系中,建立预测直径0.2~1.7 μm ,深宽比0.6~5.5微孔的电镀填充模型,通过电镀工艺对仿真模型进行验证。结果表明,该模型可以准确预测电镀过程和表面凸起的形成。

2009年,Rohan等^[69]认为在电镀早期,由于加速剂和抑制剂的扩散和吸附速率不同,在孔顶部和底部之间提供了不同的添加剂覆盖率。随着沉积的进行,孔底部的面积发生了变化,这将导致底部的活性点位置减少。SPS在与PEG的竞争吸附中具有优势,底部的PEG由于几何面积的减少将部分脱附,从而使底部的沉积速率大于孔口。2013年,Yang等^[70]认为在电镀初期,由于PEG的快速吸附,缓慢扩散和低浓度,在TSV内部很快耗尽,到达孔底时间长。SPS由于扩散速度快,浓度高,但吸附速度慢,优先吸附在孔底。孔外的平面由于传输不受限制,吸附较快的PEG优先于SPS吸附在孔外达到更高的覆盖率,孔内外加速剂与抑制剂覆盖率的差异使得自下而上填充得以实现。在SPS+PEG+ Cl^- 的镀液体系中,根据所述理论,建立可以预测直径5 μm 、深度40 μm TSV电镀填充数学模型,通过电镀工艺对仿真模型进行验证。结果表明,当 $C_{\text{SPS}}=2.4 \text{ ppm}$, $C_{\text{Cl}^-}=1.7 \mu\text{mol L}^{-1}$ 时, $C_{\text{PEG}}=4 \text{ ppm}$ 为保形填充。 $C_{\text{PEG}}=8 \text{ ppm}$,出现了自下而上生长,但未实现TSV完全填充。 $C_{\text{PEG}}=12 \text{ ppm}$ 时,在TSV底部和顶部都出现了楔形空隙。

2015年,Zhang等^[71]在SPS+PEG+ Cl^- 的镀液体系中,基于抑制剂和加速剂之间的扩散-吸附-解吸竞争机制,采用任意拉格朗日-欧拉(ALE)方法跟踪填充过程中金属/电解质界面的运动,准确建立预测直径40 μm 、深度140 μm TSV电镀过程的数学模型,通过电镀工艺对仿真模型进行验证。结果表明,当 $C_{\text{SPS}}=4 \text{ ppm}$ 且 $C_{\text{PEG}}=0 \text{ ppm}$,TSV出现空洞缺陷。 $C_{\text{SPS}}=3 \text{ ppm}$ 且 $C_{\text{PEG}}=6 \text{ ppm}$ 、 $C_{\text{SPS}}=0.5 \text{ ppm}$ 且 $C_{\text{PEG}}=6 \text{ ppm}$,TSV表现为“V”型填充,随着SPS浓度的降低,铜层生长速度下降, $C_{\text{SPS}}=0 \text{ ppm}$ 且 $C_{\text{PEG}}=6 \text{ ppm}$,出现了“自下而上”填充。

随着对填充机理的深入研究,学者们发现整平剂的作用不可忽视。因此,有人提出“沉积速率反转”的

TSV填充方法, 通过在电镀液中添加抑制剂、加速剂和整平剂, 使得具有大分子结构的抑制剂和整平剂优先吸附在电场强度较大的孔口及孔壁上端, 降低孔口的沉积速率. 同时, 利用小分子结构的加速剂, 加速孔底的沉积速度. 最终实现“自底向上”的TSV填充过程.

2006年, Moffat等^[72]在曲率增强加速剂覆盖模型的基础上, 考虑了整平剂与加速剂和抑制剂之间的相互作用, 即整平剂与PEG协同作用, 增强对铜层生长的抑制作用, 使SPS失活, 降低铜层生长速度, 并将模型修正为曲率增强吸附覆盖模型. 在SPS+PEG+DTAC+Cl⁻的镀液体系中, 基于修改后的曲率增强吸附覆盖模型, 成功建立描述三组分抑制剂-加速剂-整平剂沉积过程形态演变的数学模型. 结果表明, 该模型可以在一定程度上描述电镀填充过程, 并能预测填充末期孔上方铜凸出的形成, 但是过于强调几何因素的变化, 而忽略了对流和添加剂本身对电镀铜填充能力的影响.

2007年, Li等^[73]在SPS+PEG+l-(2-羟乙基)-2-咪唑烷硫磺+Cl⁻的镀液体系中, 基于曲率增强吸附覆盖模型, 利用KMC方法描述表面复杂化学机理, LSM方法用于跟踪金属/电解质界面的运动, 成功建立了一种多尺度模型来模拟添加剂作用下铜电沉积过程中的形状演变. 结果表明, 该模型相比之前, 更能准确预测模拟微孔中铜电沉积过程中的形状演变, 为探究TSV完全填充提供了一种新的建模方法. Dow团队^[74-76]发现在抑制剂和整平剂协同作用下, 铜离子的沉积速率与镀液对流强度呈负相关, 即对流越强, 铜离子越不易沉积, 反之则越容易沉积. 从而提出对流吸附模型(CDA), 认为“孔底上移”现象的产生与对流影响的添加剂吸附有关, 而非孔内加速剂的累积.

2017年, Xiao等^[77]在SPS+AEISS+PN镀液体系中, 基于曲率增强吸附覆盖模型, 建立直径20 μm, 深度200 μm TSV电镀填充数学模型. 通过改变添加剂的浓度和电流密度, 得到了三种不同的填充模型. 当平均电流密度为0.23 ASD, $C_{Acc}=C_{Lever}=1$ ppm, $C_{Sup}=0$ ppm时, 观察到夹断效应. 当平均电流密度为0.05 ASD, $C_{Acc}=0$ ppm, $C_{Lever}=1$ ppm, $C_{Sup}=10$ ppm时, 出现较大的缝隙. 当平均电流密度为0.025 ASD, $C_{Acc}=0$ ppm, $C_{Lever}=1$ ppm, $C_{Sup}=20$ ppm时, 为“V”形填充.

对于仿真模型, 基于早期铜大马士革工艺的发展,

微孔沉积模型的研究较多, 为TSV填充机理研究提供了众多案例和模型. 目前电镀铜仿真模型研究以有限孔为研究对象, 使用Butler-Volmer方程、Nernst-Planck方程、朗缪尔吸附方程等建立数学模型, 对于理解TSV电镀填充过程具有一定参考价值. 随着孔尺寸的缩小, 电镀所涉及物质运输、双电层结构、添加剂间相互作用以及电结晶过程都存在着一一定的差异, 常规尺寸电化学体系中的均一化假设、电中性原则、滞流扩散层、Butler-Volmer方程等的适用性有待深入研究. 未来应用机器学习分子动力学等新兴模拟方法, 拓宽时间、空间尺度上的限制, 开发圆片级TSV电镀铜工艺数字孪生模型将是重要研究方向.

5 总结与展望

从电镀铜镀液添加剂分子结构上看, 加速剂主要以SPS和MPS分子为主, 端基为-SO₃H, 带有负电, 可以吸附Cu(II), 加快铜层生长. 抑制剂多为含氧聚合物, 如PEG、PPG和EO-PO等分子, 在铜表面形成抑制层, 阻止铜层生长. 整平剂主要有聚乙烯亚胺(PEI)、十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)、NH₄I、NH₄Br等分子, 易吸附于阴极, 尤其是易于吸附表面的高电流密度区域, 使镀层表面趋于平坦.

从添加剂作用机理上看, SPS/MPS的加速机理, 主要是SPS物理吸附在Cu-Cl⁻层, 形成Cu-Cl⁻-SPS-Cu(II)或Cu-MPS-Cu(II)络合物. 该络合物会转移阴极电极上的电子, 逐渐生成CuCl和Cu单质, 实现铜的沉积. PEG抑制作用需要与Cl⁻相互作用, 形成PEG-Cu(II)/Cu(I)-Cl⁻络合物吸附在铜层表面, 与Cu(II)/Cu(I)竞争活性位点. SPS-PEG的协同作用, 主要为SPS在铜表面的吸附作用强, 逐渐取代PEG的活性位点, 使PEG分子失活. 整平剂的作用机理目前研究报道相对较少, 尚未形成共论, 需要进行更深度的研究, 一般认为整平剂起到抑制作用主要有三种方式, 一种是整平剂在铜表面进行吸附, 使铜离子占据的空间位点减少, 一种是通过与PEG-Cl⁻相互作用, 增强PEG-Cl⁻的抑制作用, 一种是通过使SPS-Cl⁻失活, 从而降低铜的沉积速度.

从电镀铜镀液添加剂分子设计与合成、作用机理的研究方法上看, 在循环伏安法、计时电流法、线性扫描伏安法、电化学阻抗法等经典电化学试验基础上, 融合分子动力学模拟、量子化学计算、原位增强

拉曼光谱、电化学原位椭圆偏振光谱法等先进电化学方法进行深入研究. 未来借助于人工智能技术的发展, 运用量子化学和第一性原理计算, 研究添加剂分子的功能性基团对铜沉积速率的影响, 建立高通量实验方法, 提高添加剂分子设计筛选效率, 揭示添加剂分子间协同作用机制将是重要研究方向. 另一方面, 不论是添加剂分子设计合成还是作用机理研究中, 多采用实验室配置的含有一种或两种添加剂的镀液, 各种添加剂之间配合、镀液体系兼容性验证等较少涉及, 研究结果存在一定局限性, 强化高性能铜电镀液导向, 将有助于提升研发质量.

从TSV电镀铜填充机理与模型上看, 早期铜大马士革工艺的发展, 微孔电镀铜填充模型的研究较多, 为TSV电镀铜填充机理研究奠定基础. 目前TSV电镀铜填充机理多以有限孔为研究对象, 使用Butler-Volmer方程、Nernst-Planck方程、朗缪尔吸附方程等建立数学模型, 对于理解TSV电镀铜填充过程具有一定参考价值. 随着TSV尺寸缩小、深宽比提高, 电镀涉及

的物质运输、双电层结构、添加剂间相互作用以及电结晶过程在空间尺度严重受限, 常规尺寸电化学体系中的均一化假设、电中性原则、滞流扩散层、Butler-Volmer方程等的适用性有待深入研究.

另一方面, 由于这些研究中采用镀液添加剂、样品与圆片级TSV电镀铜工艺过程存在较大差距, 如何将TSV电镀填充机理模型应用于圆片级电镀铜填充TSV工艺质量的评估、风险预测、优化, 不仅是工程应用现实需求, 更是提升研究质量的关键. 未来应用动力学蒙特卡罗、机器学习分子动力学等新兴模拟方法, 拓宽时间、空间尺度上的限制, 建立原位电化学表界面反应过程实时监测手段, 发展高时空分辨率原位光谱学表征方法, 从分子或原子层面揭示添加剂分子间协同作用机制和反应历程. 运用高精度原位电化学测量方法对电极表面极化规律和反应速率进行研究, 总结出对经典电沉积动力学模型进行系统性修正的理论, 开发圆片级TSV电镀铜工艺数字孪生模型, 将是重要研究方向.

致谢 感谢厦门大学校长基金项目提供的资金支持, 同时感谢厦门大学国家高端电子化学品工程中心的支持和技术指导.

参考文献

- 1 Loubet N, Hook T, Montanini P, Yeung CW, Kanakasabapathy S, Guillom M, Yamashita T, Zhang J, Miao X, Wang J, Young A, Chao R, Kang M, Liu Z, Fan S, Hamieh B, Sieg S, Mignot Y, Xu W, Seo SC, Yoo J, Mochizuki S, Sankarapandian M, Kwon O, Carr A, Greene A, Park Y, Frougier J, Galatage R, Bao R, Shearer J, Conti R, Song H, Lee D, Kong D, Xu Y, Arceo A, Bi Z, Xu P, Muthinti R, Li J, Wong R, Brown D, Oldiges P, Robison R, Arnold J, Felix N, Skordas S, Gaudiello J, Standaert T, Jagannathan H, Corliss D, Na MH, Knorr A, Wu T, Gupta D, Lian S, Divakaruni R, Gow T, Labelle C, Lee S, Paruchuri V, Bu H, Khare M. Stacked nanosheet gate-all-around transistor to enable scaling beyond FinFET. In *2017 Symposium on VLSI Technology*, 2017: T230-T231
- 2 Theis TN, Wong HSP. *Comput Sci Eng*, 2017, 19: 41-50
- 3 Chaware R, Nagarajan K, Ramalingam S. Assembly and reliability challenges in 3D integration of 28 nm FPGA die on a large high density 65 nm passive interposer. In *2012 IEEE 62nd Electronic Components and Technology Conference*, 2012: 279-283
- 4 Khan HN, Hounshell DA, Fuchs ERH. *Nat Electron*, 2018, 1: 14-21
- 5 Chaves A, Azadani JG, Alsalman H, da Costa DR, Frisenda R, Chaves AJ, Song SH, Kim YD, He D, Zhou J, Castellanos-Gomez A, Peeters FM, Liu Z, Hinkle CL, Oh SH, Ye PD, Koester SJ, Lee YH, Avouris P, Wang X, Low T. *npj 2D Mater Appl*, 2020, 4: 29
- 6 Fischer AC, Forsberg F, Lapisa M, Bleiker SJ, Stemme G, Roxhed N, Niklaus F. *Microsyst Nanoeng*, 2015, 1: 15005
- 7 Kim J, Pak JS, Cho J, Song E, Cho J, Kim H, Song T, Lee J, Lee H, Park K, Yang S, Suh MS, Byun KY, Kim J. *IEEE Trans Compon Packag Manuf Technol*, 2011, 1: 181-195
- 8 Paneccasio V, Lin X, Flgura, Hurtubise R. US Patent, 7303992, 2004-10-12
- 9 Brunner H, Dahms W, Grieser U, Grilesen O, Grieser C. US Patent, 7786303, 2004-11-9
- 10 Reents B, Ruelfs B, Magaya T, Youkhanis M, Wenzel R, Kim S. US Patent, 8784634, 2007-3-30
- 11 Wang S, Yu X, Ma L, Li Y. CN Patent, 103361681, 2013-8-8
- 12 Chan PF, Chiu YD, Dow WP, Krug K, Lee YL, Yau SL. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: D3271-D3277

- 13 Chiu YD, Dow WP. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: D3021–D3027
- 14 Zhao S, Pang K, Wang X, Xiao N. *J Electrochem Soc*, 2020, 167: 112502
- 15 Wang C, Lan L, Peng C. CN Patent, 113956479, 2021-11-26
- 16 Wang J, Yao J, Li Y. CN Patent, 114990647, 2022-08-01
- 17 Willey M, Mayer S. US Patent, 9593426, 2017-03-14
- 18 Wang F, Zhou K, Zhang Q, Le Y, Liu W, Wang Y, Wang F. *MicroElectron Eng*, 2019, 215: 111003
- 19 Wang F, Le Y. *Sci Rep*, 2021, 11: 12108
- 20 Isono T, Tachibana S, Kawase T, Omura N. US Patent, 7220347, 2005-07-15
- 21 Raether RB, Mayer D, Emnet C, Flügel, A, Arnold M. EP Patent, 2530102, 2011-01-06
- 22 Sikun, R. Schmidt, O. Bolton. CN Patent, 109790638, 2017-08-10
- 23 Kim SK, Josell D, Moffat TP. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: C826
- 24 Dow WP, Li CC, Lin MW, Su GW, Huang CC. *J Electrochem Soc*, 2009, 156: D314
- 25 Manu R, Jayakrishnan S. *Mater Chem Phys*, 2012, 135: 425–432
- 26 Kim MJ, Seo Y, Kim HC, Lee Y, Choe S, Kim YG, Cho SK, Kim JJ. *Electrochim Acta*, 2015, 163: 174–181
- 27 Wang X, Wang K, Xu J, Li J, Lv J, Zhao M, Wang L. *Dyes Pigments*, 2020, 181: 108594
- 28 Wu H, Li Z, Wang Y, Zhu W. *J Electrochem Soc*, 2020, 167: 132507
- 29 Wang ZY, Jin L, Li G, Yang JQ, Li WQ, Zhan DP, Jiang YX, Yang FZ, Sun SG. *Electrochim Acta*, 2022, 410: 140018
- 30 Wang C, Zhang J, Yang P, Zhang B, An M. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: D85–D88
- 31 Wang C, Zhang J, Yang P, An M. *Electrochim Acta*, 2013, 92: 356–364
- 32 Ren S, Lei Z, Wang Z. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: D509–D514
- 33 Zhu HP, Zhu QS, Zhang X, Liu CZ, Wang JJ. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: D645–D651
- 34 Wang X, Zhang S, Chen S, Tan B, Guo H, Wang Y, Qiang Y, Fu S, Wen Y. *J Electrochem Soc*, 2019, 166: D660–D668
- 35 Li Y, Ren P, Zhang Y, Wang S, Zhang J, Yang P, Liu A, Wang G, Chen Z, An M. *J Industrial Eng Chem*, 2023, 118: 78–90
- 36 Willey MJ, Reid J, West AC. *Electrochem Solid-State Lett*, 2007, 10: D38
- 37 Hayase M, Nagao M. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: D3216–D3220
- 38 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
- 39 Li J, Zhou G, Hong Y, Wang C, He W, Wang S, Chen Y, Wen Z, Wang Q. *ACS Omega*, 2020, 5: 4868–4874
- 40 Kim MJ, Kim HC, Kim JJ. *J Electrochem Soc*, 2016, 163: D434–D441
- 41 Kim HC, Kim MJ, Kim JJ. *J Electrochem Soc*, 2018, 165: D91–D93
- 42 Sung M, Yoon Y, Hong J, Kim MJ, Kim JJ. *J Electrochem Soc*, 2019, 166: D546–D550
- 43 Moffat TP, Baker B, Wheeler D, Josell D. *Electrochem Solid-State Lett*, 2003, 6: C59
- 44 Moffat TP, Wheeler D, Josell D. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: C262
- 45 Bae SE, Gewirth AA. *Langmuir*, 2006, 22: 10315–10321
- 46 Tan M, Guymon C, Wheeler DR, Harb JN. *J Electrochem Soc*, 2006, 154: D78
- 47 Okubo T, Watanabe K, Kondo K. *J Electrochem Soc*, 2006, 154: C181
- 48 Garcia-Cardona E, Wong EH, Barkey DP. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: D143
- 49 Hai NTM, Huynh TTM, Fluegel A, Arnold M, Mayer D, Reckien W, Bredow T, Broekmann P. *Electrochim Acta*, 2012, 70: 286–295
- 50 Schmitt KG, Schmidt R, Gaida J, Gewirth AA. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21: 16838–16847
- 51 Schmidt R, Gaida J, Jäger C. *J Electrochem Soc*, 2019, 166: D350–D353
- 52 Barker J, Saidi MY, Swoyer JL. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: A1394
- 53 Hayase M, Taketani M, Aizawa K, Hatsuzawa T, Hayabusa K. *Electrochem Solid-State Lett*, 2002, 5: C98
- 54 Feng ZV, Li X, Gewirth AA. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 9415–9423
- 55 Wang W, Li YB. *J Electrochem Soc*, 2008, 155: D263
- 56 Atanasova TA, Strubbe K, Vereecken PM. *ECS Trans*, 2010, 25: 67–78
- 57 Atanasova TA, Strubbe K, Vereecken PM. *ECS Trans*, 2011, 33: 13–26
- 58 Lai Z, Wang C, Huang Y, Chen Y, Wang S, Hong Y, Zhou G, He W, Su X, Sun Y, Tao Y, Lu X. *Mater Today Commun*, 2020, 24: 100973

- 59 Li YB, Wang W, Li YL. *J Electrochem Soc*, 2009, 156: D119
- 60 Dow WP, Li CC, Su YC, Shen SP, Huang CC, Lee C, Hsu B, Hsu S. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 5894–5901
- 61 Wang C, An M, Yang P, Zhang J. *Electrochem Commun*, 2012, 18: 104–107
- 62 Tang M, Zhang S, Qiang Y, Chen S, Luo L, Gao J, Feng L, Qin Z. *RSC Adv*, 2017, 7: 40342–40353
- 63 Kondo K, Matsumoto T, Watanabe K. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: C250
- 64 Walker ML, Richter LJ, Moffat TP. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: D277
- 65 Lu Y, Cao H, Sun Q, Ling H, Li M, Sun J. Investigation of Competitive Adsorption between Accelerator and Suppressor in TSV Copper Electroplating. In *2012 13th International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging*, 2012: 434–437
- 66 Chrzanowska A, Mroczka R, Florek M. *Electrochim Acta*, 2013, 106: 49–62
- 67 Josell D, Wheeler D, Huber WH, Bonevich JE, Moffat TP. *J Electrochem Soc*, 2001, 148: C767
- 68 West AC, Mayer S, Reid J. *Electrochem Solid-State Lett*, 2001, 4: C50
- 69 Akolkar R, Landau U. *J Electrochem Soc*, 2009, 156: D351
- 70 Yang L, Radisic A, Deconinck J, Vereecken PM. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: D3051–D3056
- 71 Zhang Y, Sun Y, Ding G, Wang Y, Wang H, Cheng P. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: D540–D549
- 72 Moffat TP, Wheeler D, Kim SK, Josell D. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: C127
- 73 Li X, Drews TO, Rusli E, Xue F, He Y, Braatz R, Alkire R. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: D230
- 74 Dow WP, Yen MY, Chou CW, Liu CW, Yang WH, Chen CH. *Electrochem Solid-State Lett*, 2006, 9: C134
- 75 Dow WP, Yen MY, Liao SZ, Chiu YD, Huang HC. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 8228–8237
- 76 Huang SM, Liu CW, Dow WP. *J Electrochem Soc*, 2012, 159: D135–D141
- 77 Xiao H, He H, Ren X, Zeng P, Wang F. *MicroElectron Eng*, 2017, 170: 54–58

Research progress on additives and mechanism of copper electroplating for TSV

Shenglin Ma^{1,2*}, Yan Wang^{2,3}, Luming Chen¹, Fangzu Yang^{2,3}, Yan Wang⁴, Qiqiang Wang¹, Xiong Xiao¹

¹ Pen-Tung Sah Institute of Micro-Nano Science and Technology, Xiamen University, Xiamen 361005, China

² National Engineering Research Center of high-end electronic Chemicals, Xiamen University, Xiamen 361005, China

³ College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China

⁴ Xiamen University of Technology, Xiamen 361024, China

*Corresponding author (email: mashenglin@xmu.edu.cn)

Abstract: In the post-Moore era, through silicon via (TSV) three-dimensional interconnection has become one of the key technologies in the manufacturing of high-end electronic devices, while the mainstream method of TSV metallization is filling vias with copper electroplating. For the integration applications of wafer-level TSV interconnect process, this paper summarizes the current research and development of copper electroplating additives at home and abroad, including accelerators, suppressants and quaternary ammonium levelers, nitrogen-containing polymer levelers, nitrogen-containing heterocyclic levelers, inorganic levelers, additives and chloride ion synergistic relationship, the synergistic relationship between main additives molecules, TSV electroplated copper filling mechanism model. The key issues faced by the studies of TSV copper-electroplating additives and their action mechanisms are extracted and presented for bringing some inspiration to the study of TSV additives and their action mechanism.

Keywords: TSV, copper electroplating, additive, action mechanism, TSV electroplated copper filling mechanism

doi: [10.1360/SSC-2023-0167](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0167)