



高端电子制造中电镀铜添加剂作用机制研究进展

吴依彩¹, 毛子杰¹, 王翀^{2*}, 刘欲文³, 陈胜利³, 蔡文斌^{1*}

1. 复旦大学化学系, 上海市分子催化和功能材料表面重点实验室, 上海 200438

2. 电子科技大学材料与能源学院, 成都 610054

3. 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072

*通讯作者, E-mail: wbcail@fudan.edu.cn; wangchong@uestc.edu.cn

收稿日期: 2021-06-30; 接受日期: 2021-08-03; 网络版发表日期: 2021-08-30

国家自然科学基金项目“第四届海峡绿色电子制造学术交流会”、中国科学院学部咨询评议项目“我国电子电镀基础与工业的现状和发展”资助项目。

摘要 铜互连电镀是芯片等高端电子器件制造的核心技术之一, 明晰相关镀铜添加剂的作用机制将促进先进铜互连技术的发展. 本文针对硫酸镀铜体系, 侧重从方法学角度总结了加速剂、抑制剂、整平剂三类添加剂的界面吸附结构以及在电镀填铜过程中的微观作用机制, 分析讨论了不同研究方法的特点与局限性, 并归纳了芯片互连电镀过程中存在的科学问题, 为先进制程芯片电镀添加剂的研发提供参考.

关键词 电子制造, 电镀铜, 添加剂, 超级填充

1 引言

随着科技的发展, 电子产品已经渗入社会生活的方方面面, 而电子产品的更新迭代离不开高端电子器件的制造. 金属铜由于具有良好的导电性、延展性与导热性, 被广泛应用于电子互连领域. 电镀铜是制造集成电路(Integrated Circuit, IC)、封装基板(IC Packaging Substrate)和印制电路板(Printed Circuit Board, PCB)等器件不可或缺的一项技术^[1,2].

电镀铜技术自19世纪初问世以来, 经百余年的变革逐渐应用到电子制造领域. 1985年以前, PCB制造几乎均采用稳定性差的焦磷酸铜($\text{Cu}_2\text{P}_2\text{O}_7$)镀液在60℃条件下施镀, 电镀铜层品质难以保障. 1988年以

后, 由于新添加剂体系的开发, 常温条件即可施镀的酸性硫酸铜镀液逐渐取代了弱碱性焦磷酸铜镀液, 酸性镀铜成为电子制造领域应用最广的电镀铜方法^[3]. 酸性镀铜技术在PCB制造领域发展得如火如荼的同时, 在IC制造领域也引领了一场历史性的变革. 1997年, IBM公司率先推出第一块大马士革铜互连(Damascene Copper Interconnect)电镀工艺制造的商业芯片, 用湿法电镀铜取代干法蒸镀铝作为金属互连线, 突破了芯片130 nm制程的瓶颈, 成为电子电镀铜领域的一项里程碑事件^[4](图1). 此后, 酸性镀铜技术进一步发展, 逐渐被应用于硅通孔(Through Silicon Via, TSV)封装和高密度互连(High Density Interconnect, HDI)等其他高端电子制造领域^[5]. 如今, 电子电镀铜已经细分

引用格式: Wu Y, Mao Z, Wang C, Liu Y, Chen S, Cai WB. Advances in mechanistic understanding of additives for copper electroplating in high-end electronics manufacture. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1474–1488, doi: [10.1360/SSC-2021-0154](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0154)

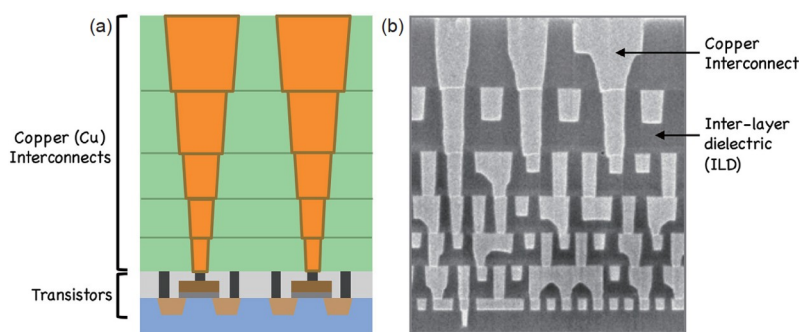


图 1 (a) 芯片晶体管层和铜互连层的结构示意图; (b) 大马士革电镀得到的多层铜互连结构扫描电镜图像^[6] (网络版彩图)
Figure 1 (a) Schematic diagram of transistor layers and copper interconnection layers of chips; (b) Scanning electron microscope image of multilayer copper interconnect structure electroplated by the Damascene process ^[6] (color online).

至十数种专门的应用场景, 其所涉及的孔径尺寸跨越四个数量级, 从数百微米到数十纳米, 是电子制造领域的核心技术之一。其中, 先进制程芯片制造中的大马士革电镀是亟需突破的一项关键技术。

酸性镀铜技术发展至今, 添加剂在其中的作用功不可没。无添加剂的硫酸铜镀液得到的电镀铜层粗糙度高、均匀性差、镀层结合力小、可靠性差, 远达不到电子电镀的质量要求^[7,8]。化学添加剂的加入则能够克服以上困难, 添加剂一方面能调控铜晶粒的成核与生长, 获得到品貌合格的铜镀层, 另一方面有助于完成特殊孔槽结构的填充^[9]。电子电镀往往需要完成沟槽(Trench)、通孔(Through Hole, TH)或柱状盲孔(Via)等孔槽结构的铜填充, 构建铜线路和层间互连结构^[10], 以实现电子互连。然而实现这些孔槽结构的无孔隙电镀具有挑战性, 以盲孔填充(Via filling)为例, “电力线”在孔内外分布不均, 孔内外铜沉积的速率不同, 容易导致电镀铜层产生孔隙缺陷, 影响互连线的良率与可靠性。恰当的添加剂配方可以改变电极表面的极化电位, 调控孔内外不同区域铜沉积的速率, 从而实现无孔隙的超级填充(Superfilling), 科学上将这一类的现象归纳为电镀铜填盲孔的问题^[11](图2)。

电子电镀的酸性铜镀液中除了主盐硫酸铜和支持电解质硫酸, 还需要加入 Cl^- 作为辅助添加剂和三类功能性有机添加剂: 抑制剂(Suppressor)、加速剂(Accelerator)和整平剂(Leveler) (图3)。抑制剂多为聚乙二醇(PEG)、聚丙二醇(PPG)等有机高分子, 用于抑制孔外铜镀层的沉积; 加速剂一般是含巯基和磺酸基团的短链有机小分子, 如聚二硫二丙烷磺酸盐(SPS)、3-巯基-1-丙磺酸盐(MPS)等, 能够加速孔底的铜沉积; 整平

剂作为商业添加剂配方的核心机密, 其种类较为多样, 据报道有: 健那绿B(JGB)、二噻黑(DB)等含氮杂环的有机分子^[12~18], 聚乙烯亚胺(PEI)、聚乙烯吡咯烷酮(PVP)等含氮聚合物^[19~22]以及十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)等季铵盐类表面活性剂^[23,24], 能够抑制镀层上方的凸起(Bump)的形成。针对不同的电镀铜应用场景, 产业界需要优化出特定配方和施镀条件, 而这绝非易事。其中, 大马士革电镀铜技术基材昂贵、电镀层数多、孔槽尺度跨越三个数量级, 特别是随芯片特征尺寸的减小, 添加剂分子需要更新, 方能实现各层互连线的超级填充, 因此其添加剂的研发挑战性极大^[25]。

添加剂的作用机理研究对于电子电镀具有重要意义, 能够帮助电镀铜填孔实现无孔隙的超级填充, 减少镀层杂质包埋, 减少晶界, 提高镀层质量, 保证电子产品的良率和可靠性。迄今, 电子电镀铜添加剂配方的研

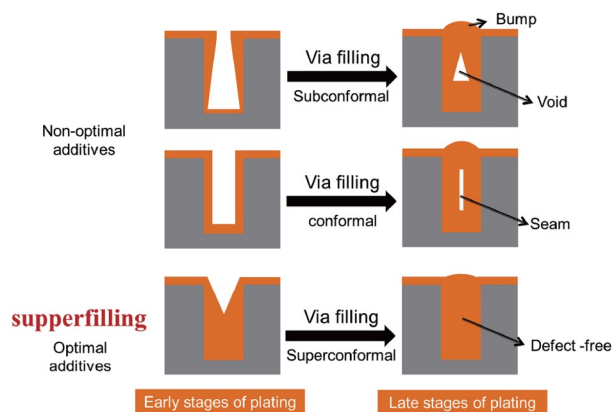


图 2 电镀铜填盲孔行为示意图 (网络版彩图)
Figure 2 Schematic diagram of the via filling behavior of copper electroplating (color online).

线变化过程, 并能预测填孔末期孔上方Bump的形成, 但是该模型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孔能力的影响^[30,31].

Dow等人^[32]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. Dow等人^[33~35]提出对流相关性吸附(Convection-Dependent Adsorption, CDA)模型, 认为“孔底上移”现象的产生与对流影响的添加剂吸附有关, 而非孔内曲率的变化或者加速剂的累积, 并设计实验证明了100 μm 孔径内盲孔的填充与孔内几何面积的内缩无关. 他们还认为CDA模型在含有整平剂的镀液中更加适用, 并发展了一套评价整平剂性能的方法, 即旋转圆盘电极上的恒电流(注入)法(Galvanodynamic Measurements, GM). CDA模型强调了对流对添加剂分子吸附的影响, 模型中引入了添加剂分子的吸/脱附和包埋过程, 通过计算相应添加剂的覆盖度和交换电流密度, 来描述添加剂对电沉积铜速率的影响.

Akolkar等人^[36]则认为添加剂暂态扩散在盲孔内的超级填充过程中起着重要作用, 并提出暂态扩散与表面吸附(Transient Diffusion and Surface Adsorption, TDSA)模型. 在100 nm孔径的模型中, PEG作为大分子其扩散速度缓慢, 到达孔底时间长, 而扩散相对较快的SPS能够更早的到达孔底并吸附. 相对于孔底SPS较高的覆盖率, 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超级填充得以实现. 他们认为添加剂扩散和表面吸附速率之间的这种复杂平衡是实现盲孔超级填充的关键驱动力^[6,37,38].

目前的几种超级填充模型大多是通过物理场模拟和数值计算建立起来的, 不同的超级填充模型在对添加剂分子行为上的描述有些许差别, 有时甚至存在相反的见解. 例如, 在CEAC模型中, Moffat等人^[29]认为三种添加剂在电极表面的吸附强度排序为: $\text{PEG} < \text{SPS} < \text{LEV}$ (整平剂), 而Luo和Gao等人^[39]则在建模时认为PEG的吸附要强于SPS, SPS需要与PEG竞争空白吸附位点才能起到加速作用. 尽管这些数值模型能够在一定程度上预测铜超级填充的行为, 但是无法给出电化学表界面信息, 不能关联添加剂分子结构与超级填充现象之间的构效关系, 而且缺乏对孔槽结构微纳尺寸效应的讨论, 因此这些模型能够应用的场景非常

有限, 大多时候仅局限于文献报道的条件范围内. 针对上述关切, 电化学测量技术、质谱、核磁共振谱、分子振动光谱、扫描探针显微术以及理论计算等方法被应用于研究添加剂的界面构效关系, 逐步深化了人们对电镀填孔过程中添加剂的作用机制的认识.

3 电化学分析的应用

3.1 经典电化学方法

早期的电镀铜添加剂研究大多局限于常规的电化学研究方法, 研究者们常通过测量极化曲线或阻抗谱图的方法判断某种添加剂组分对电沉积铜的影响^[40,41]. 早在1984年, Yokoi等人^[42]就利用开路电位研究了PEG作为抑制剂在铜表面的吸附行为, 发现无 Cl^- 存在时PEG只能在负于 $-0.15 \text{ V vs. Cu}^{2+}/\text{Cu}$ 的电位范围内抑制铜的沉积, 而 Cl^- 存在时PEG对铜离子的沉积具有较宽的作用范围, 并最早提出有关PEG与 Cl^- 在铜表面协同作用的抑制膜假说. Stoychev等人^[43,44]测量了PEG分别在含 Cu^+ 和 Cu^{2+} 溶液中的电导率、光学密度和循环伏安曲线, 并推算出了PEG准冠醚环与 $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ 的配位构型, 与Yokoi提出的构型非常相似^[42], 但是该构型没有涉及 Cl^- 对PEG在铜表面吸附构型的影响. 2001年, Jovic等人^[45]发现 Cl^- 浓度对PEG的极化作用有着显著影响, 在 Cl^- 的浓度低于1 mM时, PEG在镀液中的回扫峰会出现迟滞现象, 电流会在某一临界电位之后急剧增大, 说明此时PEG的抑制作用失效. 针对Jovic发现的这一特殊现象, 不少学者进行了深入研究. Hebert等人^[46,47]建立了 Cl^- 的覆盖度模型, 认为只有当 Cl^- 在电极表面的覆盖度 θ_{Cl} 不低于能使PEG吸附满的临界覆盖度 θ^* 时, 才会使PEG起到抑制作用, 这也解释了实际电镀铜工艺中 Cl^- 浓度一定要大于1 mM (35 ppm)的必要性. Vereecken等人^[48]则用电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)和慢速扫描伏安(Slow-Scan Voltammetry, SSV)研究了Cu-suppressor(商业抑制剂)- Cl^- 抑制剂体系吸/脱附的热力学过程, 结果表明抑制剂脱附的临界电位取决于镀液的pH值、 Cu^{2+} 浓度和抑制剂浓度, 然而该报道中的抑制剂为商业添加剂组分, 结构信息不清晰, 不具有普遍意义. 而后, Vereecken等人^[49,50]针对PEG进行了一系列电化学研究, 从临界电位出发对 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ -PEG- Cl^- 体系的动力学反应过程进行了分析, 结果表

明Cu(I)-PEG-Cl⁻能非常稳定地吸附在电极表面, 并证明了溶液离子强度对抑制效果的影响(图5)。Wang等人曾用阴极电流曲线和电化学交流阻抗测量了Cl⁻对Cu²⁺/Cu⁺-PEG抑制膜的影响, 他们认为Cl⁻能显著增强PEG在电极表面的吸附, 主要是由于Cl⁻在铜表面的特性吸附拓宽了PEG的吸/脱附电位范围^[51]。何和王翀等人^[52]则利用电化学方法, 结合密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)计算和分子动力学(Molecular Dynamics, MD)模拟, 研究了温度对PEG-Cu⁺-Cl⁻吸附的影响, 发现温度与PEG的抑制作用呈负相关。

针对Cu²⁺/Cu⁺-PEG-Cl⁻抑制膜的吸附构型, 文献主要报道了三种观点: (1) Cu⁺参与抑制膜的组成, Cu⁺与Cl⁻络合的同时与PEG的两个醚氧键络合。PEG-Cu⁺-Cl⁻复合物膜吸附在表面, 不仅阻碍了溶液中Cu²⁺的还原, 还减少了溶液中游离的Cu⁺还原成Cu⁰^[42,53-55]; (2) 根据石英晶体微天平^[56]、椭圆偏振^[57]和循环伏安扫描(Cyclic Voltammetry, CV)^[58]的研究结果, 部分学者认为PEG-Cl⁻抑制膜的组成并不含Cu物种, 尽管抑制膜中检测到了Cu⁺的存在, 但这并不意味着Cu⁺参与了抑制膜的组成或起到了抑制作用; (3) Healy等人^[59]通过拉曼光谱研究认为电极表面吸附物种与电位有关, 开路电位下PEG-Cu⁺-Cl⁻抑制膜吸附在电极表面, 而在Cu的沉积电位下, 吸附物种仅为纯PEG物种。

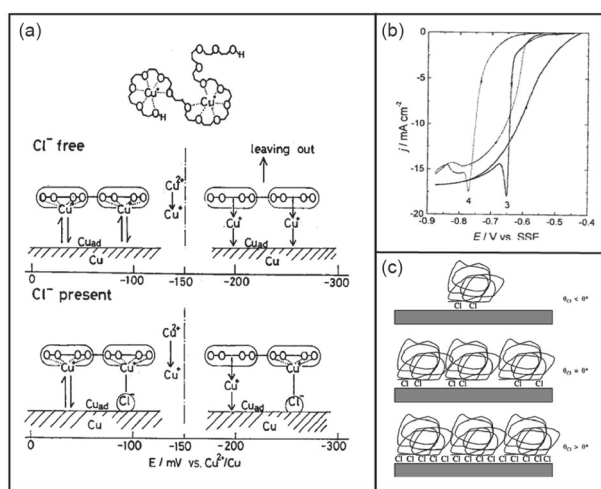


图5 (a) PEG在铜表面形成抑制膜^[42]; (b) 低浓度Cl⁻ (曲线3和4分别对应的Cl⁻浓度为10⁻⁵和10⁻⁴ M)对PEG临界电位的影响^[45]; (c) Cl⁻在PEG抑制铜沉积中的角色^[46,47]

Figure 5 (a) Inhibition films on the copper surface by adsorbed PEG^[42]; (b) The Cl⁻ effect on PEG critical potential^[45] (curves 3 and 4 correspond to 10⁻⁵ M and 10⁻⁴ M Cl⁻, respectively); (c) Role of Cl⁻ in suppression of copper electrodeposition by PEG^[46,47].

Pritzker等人^[60]用循环伏安和多步计时电流伏安分析实验对上述观点进行了讨论, 并从传质和电极动力学过程两方面考虑对电沉积铜的PEG-Cu²⁺-Cl⁻抑制膜进行建模, 得到了与CV和EIS实验吻合度较好的模拟曲线^[61,62]。类似的工作还有Zdunek等人^[63]对PEG-Cl⁻的EIS和LSV的曲线进行了模拟, Daniat等人^[64,65]则对PEG-Cl⁻的CV曲线进行了模拟和实验, 研究了反扫时出现的迟滞现象。

经典电化学方法为抑制剂的相关研究提供了大量信息, 并结合理论计算加深了人们对Cu-PEG-Cl⁻抑制体系的认识。同样地, 电化学方法也是研究加速剂和整平剂效应的重要工具。Tan等人^[66]利用GM法分析了Cl⁻对添加剂的重要性, 结果发现由于Cl⁻的加入, SPS/MPS迅速完成了从抑制铜沉积到加速铜沉积的转变。Dianat等人^[67]结合DFT计算和MD模拟对SPS和PEG在Cu(111)表面的吸附行为进行了研究, 计算结果表明SPS在Cu表面的吸附能力相较于PEG而言更强一些, 而且SPS的S-S键会断裂形成两个MPS吸附在同一个Cu原子上。考虑到Cl⁻的作用, 他们还应用DFT计算并建模研究了H⁺和Cl⁻在铜表面的共吸附问题, 发现强酸(pH≈0)溶液中Cl⁻的饱和吸附密度与电极电位强相关^[68]。值得一提的是, Broekmann等人^[69]观察到咪唑-环氧氯丙烷的聚合物(Imep)与SPS在硫酸铜镀液中恒电流极化过程出现电位振荡的现象, 结合该体系进行线性伏安扫描(Linear Sweep Voltammetry, LSV)得到的N型曲线, Broekmann等人^[70,71]采用N型负微分阻抗(N-type Negative Differential Resistance, N-NDR)理论来解释这种振荡行为。Imep在低电位区并不表现出抑制铜沉积的现象, 随着电位进一步负移至N-NDR区域, 还原电流不再随电位的负移而增大, 这种反常的电化学行为即负微分阻抗效应, Broekmann^[72]认为这是由于真正的活性抑制剂Imep-Cu(I)-MPS配合物生成时间滞后所导致的。在Broekmann看来, N-NDR理论能够较好的解释Imep和SPS在镀液中出现的电位振荡行为, 结合其提出的I型抑制剂、II型抑制剂和III型抑制剂理论, Imep作为抑制剂既能够在低电流密度下表现出I型抑制剂的超级填充能力, 又能在高电流密度条件下表现出II型抑制剂的整平能力, 该现象也符合铜互连工艺中电流密度由低到高的电镀流程(图6)^[73]。Broekmann的研究既具有可信的实验依据, 也讨论了Imep作为抑制剂的非线性电化学动力学过程, 然而有关添加

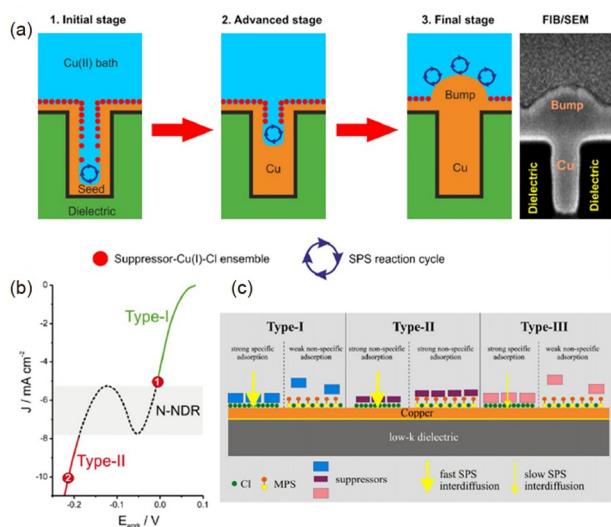


图6 (a) 添加剂影响的电镀铜填孔行为示意图^[73]; (b) LSV产生的N-NDR效应^[73]; (c) 三种不同类型的抑制剂及其吸附行为示意图^[72] (网络版彩图)

Figure 6 (a) Schematic diagram of copper electrodeposition for via filling affected by additives^[73]; (b) N-NDR curve produced by LSV; (c) the effect of low concentration Cl^- to PEG critical potential^[73]; (d) diagram of three types of suppressors and their adsorption behaviors^[72] (color online).

剂分子层面的研究还稍显不足, 而且Imep作为一种特殊的抑制剂可能并不具有普适性。

经典电化学方法将三类添加剂的功能与其电化学极化行为相关联, 加深了人们对各类添加剂的认识, 成为评价添加剂性能的一项重要指标。加速剂在 Cl^- 协同作用下, 能够去极化、降低铜离子的沉积电位以加速孔槽内铜离子的沉积^[74-76]; 抑制剂与 Cl^- 协同能够极大地提高铜离子沉积的过电位, 并细化晶粒、抑制晶体的生长, 其分子量、端基官能团和侧链基团等都可影响电极表面的极化程度^[77-80]; 整平剂和抑制剂、加速剂联合使用时的增强极化作用表现出位置选择性, 极化增强程度与局域对流强度呈正相关, 从而达到平整镀面的效果^[81-83]。

3.2 先进电化学方法

随着电镀铜研究的深入, 传统的电化学测量技术已经不能满足理论发展的要求。电化学方法结合其它先进测量技术逐渐涌现, 如电化学石英晶体微天平(Electrochemical Quartz Crystal Microbalance, EQCM)、电化学原位椭圆光谱(*in situ* Spectroscopic Ellipsometry)、电化学微流控装置(Microfluidic De-

vice)等。EQCM能够检测电极表面纳克级的质量变化, 结合电化学工作站, 可用于研究电极表面添加剂的吸脱附。Kelly等人^[84,85]最早利用EQCM研究了 Cl^- 对PEG吸附的影响, 结合数值模拟, 他们认为 Cl^- 会使单层吸附的PEG分子坍塌成球状。Doblhofer等人^[56]通过EQCM研究了 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 对PEG- Cl^- 抑制膜的影响, 认为 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 并不参与PEG- Cl^- 抑制膜的形成, 而且高 Cl^- 浓度导致的 CuCl 沉淀也不参与抑制膜的形成。值得特别一提的是, Kondo等人^[86-89]应用多种方法研究了电镀铜加速剂和抑制剂的作用机制。其EQCM结果证实了PEG和 Cl^- 在铜表面的吸附, 旋转环盘电极(Rotating Ring-Disk Electrode, RRDE)测量表明了硫醇铜盐 Cu(I)-thiolate 复合物的存在, 结合FE-SEM表征等结果, 他们提出SPS的加入会使PEG- Cl^- 脱附, 并形成游离的 Cu(I)-thiolate 物种在孔内加速铜的沉积(图7)。然而上述观点也有局限性: 首先, 其实验不能排除SPS在Cu上的吸附; 其次, 缺乏硫醇铜盐的直接谱学证据, 也未能解释其加速作用; 再次, 有关硫醇铜盐是加速剂的结论与他人的相悖, 即没有 Cl^- 的协同, SPS表现出抑制剂的效果^[90]。Doyle等人^[91]通过EQCM的实验证明了 Cu^{2+} 的存在对PEG以及SPS的吸附的必要性, 并验证了SPS与PEG的竞争吸附行为。Eyraud等人^[92,93]也应用EQCM, 结合原子力显微镜(Atomic Force Microscope, AFM)证明了 Cl^- 对于PEG抑制体系的必要性, 并揭示了镀液中 Cl^- 对铜表面的氧化腐蚀过程。

椭圆偏振光谱法能够通过偏振光的反射分析样品表面薄膜的厚度与光学常数, 结合电化学测量控制, 可以应用于添加剂在电极表面吸脱附的研究。Walker和Moffat等人^[95,96]最早将电化学椭圆偏振光谱法应用于PEG与SPS的竞争吸附研究, 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。Moffat等人^[91,97]发现SPS与 Cl^- 的吸附随电位的负移而增强, 并使PEG层的吸附也变得电位相关, 从而影响铜沉积的行为, Moffat的这一观点的得到了其他学者的支持。

微流控装置作为一种微尺度流体的精确控制与检测技术, 可作为微纳限域体系中分析添加剂传质与吸脱附的手段之一。West等人^[98,99]最早利用微流控技术研究了PEG的吸脱附过程, 他们发现当PEG浓度大于50 ppm时, 其吸附时间常数为0.5 s, 而当PEG浓度小于50 ppm时其吸附则受传质控制。相较于吸附, PEG的脱

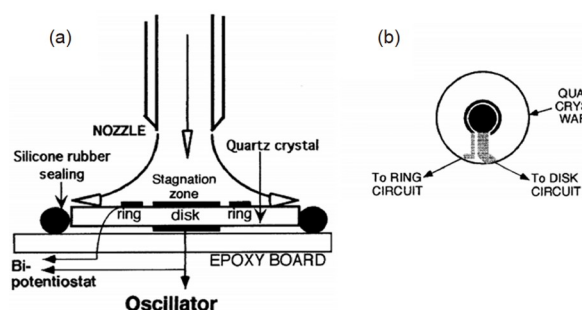


图7 (a) EQCM测量实验装置示意图; (b) 石英晶体上盘环电极示意图^[94]

Figure 7 Schematic diagram of (a) experimental setup used for simultaneous EQCM measurements; (b) disk and ring electrodes on the quartz crystal ^[94].

附速率慢得多, 而且存在一个先慢后快的过程. 他们还利用微流控装置研究了SPS对PEG吸脱附的影响^[100], 并分析了PPG和PEG-PPG-PEG三嵌段共聚物作为抑制剂的吸脱附过程(图8)^[101]. Kondo等人^[102,103]也曾利用微流控装置研究了添加剂的吸脱附行为, Hayase等人^[104]则将微流控装置与显微镜相结合, 对添加剂影响的铜沉积过程进行了研究, 并为TSV的电镀填孔行为建立了1-D数值模型^[105], 发现了共吸附条件下整平剂取代抑制剂吸附的现象^[106].

电化学先进分析方法的应用使添加剂界面吸附和作用机制研究不再局限于传统的极化曲线或阻抗谱图分析, 从而深化了对添加剂传质、吸脱附、中间体以及电结晶等过程的认识. 然而, 电沉积过程添加剂吸附结构辨析仍缺乏分子层次的证据, 因此需要拓展多种谱学和扫描探针技术应用, 全面、深入地剖析添加剂分子在镀铜过程的吸附结构和作用机制.

4 谱学及扫描探针技术的应用

4.1 核磁共振谱

核磁共振波谱法(Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, NMR)是一种定性、定量分析有机化合物结构的重要手段, 通过对比电镀前后镀液成分的变化, 可帮助推断镀液成分变化和添加剂的中间体结构. 天津大学Wang等人^[107]利用NMR分析了JGB作为整平剂在填孔过程中的作用机理, 认为JGB还原分解后的稳定吸附在电极表面的产物A才是真正的整平剂(图9). 针对硫醇铜盐Cu(I)-thiolate复合物来源的争议性问

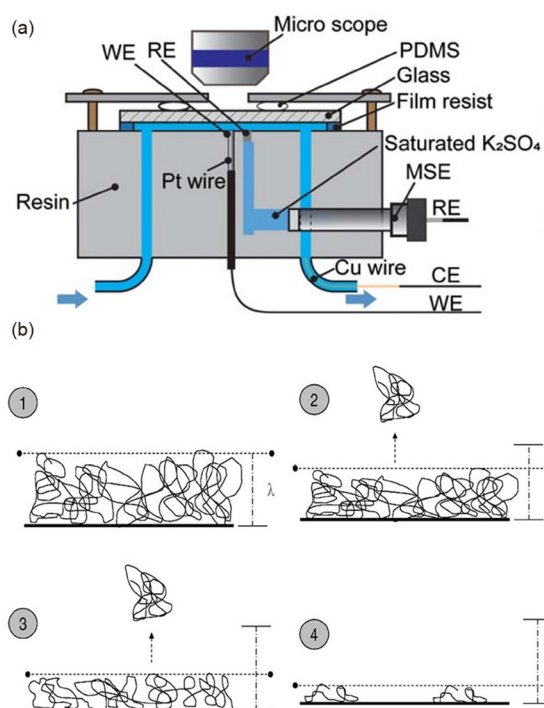


图8 (a) 微流控装置图^[104]; (b) PEG脱附过程示意图^[98] (网络版彩图)

Figure 8 (a) Schematic view of the microfluidic device ^[104]; (b) schematic diagram of PEG desorption process ^[98] (color online).

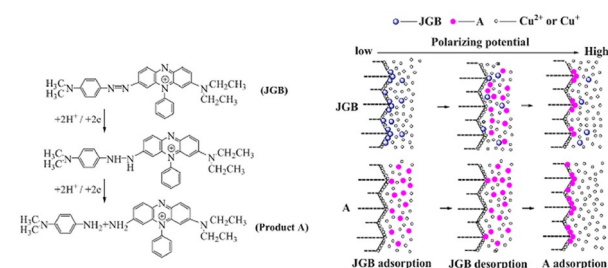


图9 JGB分解产物A的整平机理^[107] (网络版彩图)

Figure 9 Leveling mechanism of product A decomposed by JGB ^[107] (color online).

题^[59,88,108~110], Barkey等人^[111]利用NMR的氢谱和碳谱发现MPS与CuCl反应产生了Cu(I)-thiolate, 但是没有发现SPS与CuCl/CuCl₂反应生成Cu(I)-SPS的相关证据. Broekmann等人^[112]则利用NMR研究了3,3-硫代双-1-丙烷磺酸(TBPS)作为加速剂的作用机理, 还研究了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)作为可调变的整平剂在大马士革电镀铜工艺中的应用^[113], 并对同时包含整平剂Imep和抑制剂聚亚烷基二醇(PAG)官能团的新型添加剂IPEG展开了NMR和电化学研究, 发现IPEG具有超强

的抑制能力^[114]. Pinhero等人^[20]报道了NMR和IR的数据, 结果表明开路电位下加速剂MPS一旦加入酸性铜镀液中就会被氧化为SPS, 且该过程不可逆. Kim等人^[115]通过NMR研究了加速剂SPS/MPS形成的关键中间体Cu(I)-thiolate, 并确定了SPS和MPS参与形成Cu(I)-thiolate的电位分别为0.202和0.214 V, 表明了Cu(I)-thiolate的形成在热力学上是可行的. 他们还用NMR分析了SPS在阴、阳极的降解, 认为溶液中SPS与Cu⁺先反应生成Cu(I)MPS⁻, 然后被溶液中氧气氧化成1,3-丙烷二磺酸盐(PDS), 因此推测电沉积过程中SPS的降解大多发生在Cu⁺较多的阴极一侧^[116].

液相核磁共振谱应用于镀液分析具有很高的灵敏度, 然而一般无法用于电化学原位分析, 因此难以实时动态地追踪添加剂分子在电沉积铜过程中的作用, 也不能监测添加剂分子的在电极表面的构型变化. NMR的这一局限性有时会导致对同一对象的研究出现不同的结论(如Cu(I)-thiolate物种的来源问题^[111,115]).

4.2 质谱

在电子电镀领域中, 二次离子质谱(Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS)和激光电离质谱(Laser Ablation/Ionization Mass Spectrometry, LIMS)常用来分析镀层表面的有机杂质. Gewirth等人^[117]曾利用SIMS, 结合AFM和SEM分析了电镀铜层表面添加剂的包埋情况与镀层形貌, SIMS数据表明, 加速剂SPS很容易被包埋在铜镀层内, 而抑制剂PEG却几乎不包埋, Cl⁻也只有在SPS存在时才会被包埋. Broekmann等人^[118,119]利用动态的SIMS研究了恒电流振荡过程中添加剂的包埋随电位变化的情况, 并使用LIMS深度剖面技术发现添加剂更倾向于被包埋在晶界处. 此外, 他们还采用了一种新的LIMS解析模式首次分析出了镀层中被包埋杂质的化学成分, 进一步证明了他们所提出的Imep-Cu(I)-MPS机理^[120]. Mroczka等人^[121]研究发现DTAC和SPS的摩尔比会显著影响铜镀层的形貌和粗糙度, 飞行时间二次离子质谱(Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry, ToF-SIMS)研究表明电镀过程中最开始被大量包埋进去的S和CN⁻是影响铜镀层形貌的主要原因. 此外, Mroczka等人^[122]还利用ToF-SIMS分析了含Cl⁻、PEG和SPS的铜镀液中电镀得到的铜镀层表面的杂质, 通过分级聚类分析方法(Hierarchical Cluster Analysis, HCA)证实了镀层表面PEG-Cu(I)-Cl

和Cu-SO₃(CH₂)₃-SO₃物种的存在, 并结合AFM表征发现PEG和Cl⁻协同作用仅限于抑制微米级颗粒, 而PEG-Cl-SPS的协同作用能同时抑制微米和纳米级颗粒. 在对抑制剂PEG的研究中, Mroczka等人^[123]采用了一种将CV和ToF-SIMS相结合的特殊方法, 发现Na⁺/Cl⁻的浓度能够显著影响PEG的抑制效果. 他们认为由于PEG能够与Na⁺形成准冠醚结构, PEG(Na⁺)一方面通过Na⁺与铜表面的Cl⁻的反离子作用力稳定在铜表面, 另一方面PEG(Na⁺)通过指向Cl⁻层的疏水作用来稳定(图10). Yong等人^[124]则利用基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-ToF MS)结合DFT计算研究了PEG在电镀铜镀液中的降解过程, 认为在Cl⁻在电解过程中会产生OCl⁻物种, 从而导致OH·自由基的产生, 诱发PEG的裂解和重组, 产生乙烯基调制的PEG(VN).

二次离子质谱作为一种强有力的表面分析工具, 对分析镀层中杂质的包埋具有重要价值. 然而, 与核磁共振谱类似, 质谱也难以实现真正的原位分析, 尽管Mroczka等人^[123]设计了一种特殊的类原位分析方法, 但是其结果并不反映真正的电化学过程. 况且质谱的分析过程繁琐复杂, 缺乏对分子结构直观的认识, 更难以原位获取添加剂在电极表面上的结构信息.

4.3 扫描探针显微术

扫描隧道显微镜(Scanning Tunneling Microscope, STM)是一种研究物质微观结构的有力工具. 与其它种

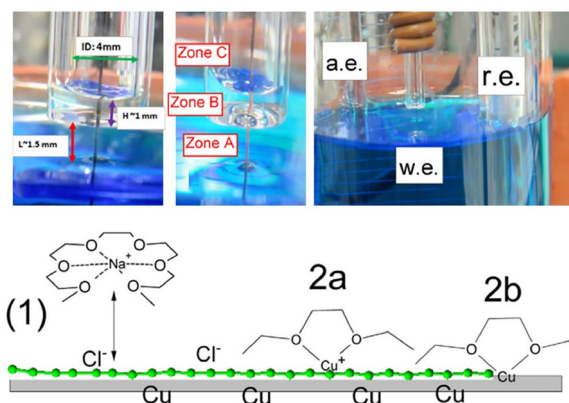


图10 ToF-SIMS相关的实验装置及其研究提出的PEG(Na⁺)复合物在Cl⁻层覆盖的铜表面吸附机理^[123](网络版彩图)

Figure 10 Electroplating setup corresponding to ToF-SIMS and proposed mechanism of adsorption of the PEG(Na⁺) complex on the copper surface covered by a Cl⁻ adlayer^[123] (color online).

类的显微镜相比, 其分辨率可以达到 10^{-10} m, 并且可以应用于原位电化学测量, 即EC-STM, 在解析添加剂吸附构型和作用机理上扮演了重要角色. Bae等人^[125]利用EC-STM证明了Cu(100)表面 $c(2\times 2)$ -Cl⁻的吸附层会阻隔SPS的吸附. 即使SPS与氯离子一起存在于溶液中, 预吸附的 $c(2\times 2)$ -Cl⁻相在很长一段时间内也能保持稳定. 因此, 起加速作用的不是MPS, 而是以物理吸附的形式聚集在Cl⁻晶格上的SPS. 而Moffat等人^[126]在 $c(2\times 2)$ -Cl⁻覆盖的Cu(100)表面上观察到一个低覆盖的、无序的高流动性吸附层, 推测为物理吸附在Cl⁻吸附层顶部的SPS和化学吸附在Cu基体上的MPS. Broekmann等人^[72,127]在含有SPS的Cu(100)上发现了一种缺陷非常丰富的 $c(2\times 2)$ 相, 这是通过在Cl⁻吸附层的缺陷位点上SPS解离吸附而形成的MPS产物. 此外, 他们还进一步研究了氯离子/MPS在Cu(100)电极表面的竞争性相互作用, 发现共吸附层的组成取决于溶液中氯化物和SPS的特定浓度比(图11)^[128]. Olaf等人^[129,130]利用video-STM研究了甲基硫醇在Cu表面低、中、高三种覆盖度下的吸附, 认为端基S是抓取吸附Cu原子的关键基团. 对整平剂来说, Broekmann等人^[131]使用含有JGB的工业电镀铜配方作为整平剂, 观察到了JGB还原物——碱性臧红(SAF)在Cl⁻覆盖的铜表面形成带正电荷的单层堆积聚合物. 通过实验证明了JGB前驱体的活化除了与它N=N还原有关, 还与杂环中心C=N的还原有关. Rost等人^[132]在Au(111)表面沉积一层Cu, 发现Cl⁻的添加会改变Cu的临界核形成过程, Cl⁻会降低其成核势垒, 证明了添加剂可以通过从原子水平诱导结构变化来影响铜的沉积速率.

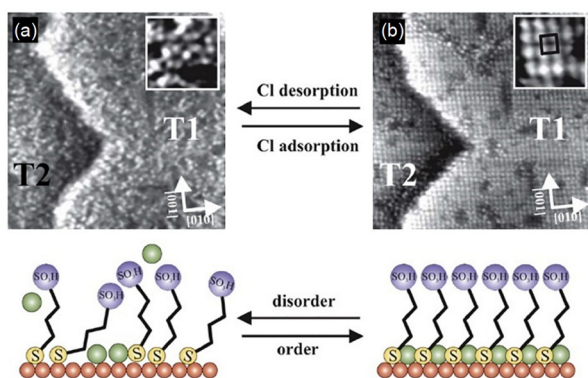


图 11 MPS与Cl⁻共吸附的STM图像及其吸附结构示意图^[128] (网络版彩图)

Figure 11 STM image of MPS and Cl⁻ co-adsorption and schematic diagram of the co-adsorption structure^[128] (color online).

与质谱和核磁共振谱相比, 扫描探针显微技术的优势是能够与电化学测量联用实时监测添加剂在电极表面的变化过程, 其原子级别的分辨率也为SPS/MPS与Cl⁻在铜表面的微观作用机制提供了有力证据. 然而, STM难以识别具体的分子信息, 尚未应用于多组分添加剂的协同作用研究以及铜沉积动态过程的研究.

4.4 振动光谱

拉曼、红外等振动光谱具有识别分子结构的优势, 电化学原位振动光谱也是研究电子电镀铜添加剂吸附结构和作用机制的最主要方法. Healy等人^[59]最早进行PEG在铜表面吸附相关的拉曼研究, 通过非原位的激光拉曼光谱和电化学研究方法, 他们认为开路电位下, PEG与Cl⁻形成络合物吸附在铜表面, 而在Cu实际沉积电位下, PEG更倾向于单独吸附在Cu表面. Healy等人的研究揭示了PEG在不同电位下的吸附状态, 但是对PEG与Cl⁻在Cu表面具体的吸附构型没能进行进一步阐述. Gewirth等人^[53]利用表面增强拉曼光谱(Surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)和DFT计算阐述了PEG-Cu-Cl体系在Cu表面的吸附构型, 与Yokoi等人^[42]提出的结构类似, 他们认为PEG内的氧原子与Cu(I)Cl⁻络合, Cl⁻则吸附在Cu表面. 特别值得关注的是, Gewirth等人^[109]还致力于加速剂在Cu表面的吸附结构研究, 他们利用SERS、和频光谱(Sum Frequency Generation, SFG)和电喷雾离子质谱(Electrospray Ionization Mass Spectrometry, ESI-MS)等多种谱学手段, 并结合DFT计算, 对MPS和SPS与Cl⁻在Cu表面的吸附行为进行了研究. SERS研究表明SPS和MPS一样, 也是通过巯基与Cu相互作用, 而且Cl⁻的加入会使SPS/MPS磺酸基团的S-O键振动发生显著位移. 结合MS测量和DFT计算的结果, 他们认为SPS/MPS的磺酸基团与CuCl物种形成了络合结构(图12). 而后, Gewirth等人^[133]利用隔绝壳层的纳米粒子增强拉曼光谱(SHINERS)继续研究了MPS在Cu表面的吸附, 研究表明MPS与Cl⁻在Cu表面是共吸附的, MPS通过巯基吸附在Cu表面, 电荷从巯基转移到电极表面, 从而导致Cu-Cl拉曼谱峰发生红移. Gewirth等人^[134]还以相同的技术研究了烷基链长对SPS类加速剂的影响, 发现了SPS加速铜沉积的几个关键因素. 针对加速剂与整平剂的相互作用, 他们还研究了胺基整平剂PEI与SPS的

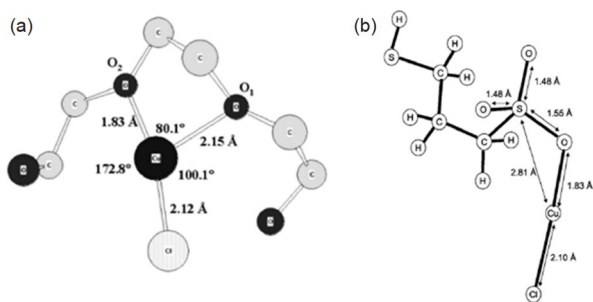


图 12 (a) PEG-Cu-Cl在铜表面的吸附构型; (b) MPS-Cu-Cl在铜表面的吸附构型示意图^[53,109]

Figure 12 Schematic diagram of (a) PEG-Cu-Cl structure on copper surface; (b) MPS-Cu-Cl structure on copper surface^[53,109].

竞争吸附^[135]。SERS结果证明, PEI会改变表面吸附的SPS的构象, 并且由于静电作用PEI会覆盖于SPS之上, 导致了SPS的部分失活。他们还利用SERS比较了PEG/PPG在铜上的吸附差异^[136], 发现在Cl⁻介导下, 疏水性强PPG分子容易形成更致密的表面层, 表明了通过调节抑制剂分子的亲水和疏水性可以调控其吸附行为, 从而影响铜的电沉积。

Bozzini等人也报导了应用SERS研究添加剂界面作用机制的案例, 如抑制剂PEG在Cu表面的吸附现象^[54,137~140]、加速剂SPS^[141~143], 以及各类整平剂如JGB、4-氰基吡啶(4-CP)、苄基苯基改性聚乙烯亚胺(BPPEI)、溴化十六烷基三甲铵(CTAB)等在电镀铜中的作用^[144~146]。Kunimoto等人^[147]设计了150 nm宽、300 nm深的Cu纳米阵列, 应用原位SERS研究了SPS和Cl⁻的扩散吸附过程, 发现了扩散系数较大的Cl⁻首先吸附在Cu表面, 而强吸附的SPS能够取代预吸附的Cl⁻。Nedumthakady等人^[148]则设计了一种5 mm×25 mm的沟槽并对添加剂的竞争吸附开展原位SERS研究, 结果表明随着时间进展SPS能取代PEG的吸附。

与拉曼相比, 有关红外的电化学原位研究较少。Liu等人^[149]利用原位衰减全反射表面增强红外光谱(Attenuated Total Reflectance Surface-Enhanced Infrared Adsorption Spectroscopy, ATR-SEIRAS)研究了PEG、EO/PO和聚胺醚类抑制剂与Cl⁻在Cu表面的共吸附现象, 对抑制剂的机理提出了新的见解。Liu等人认为, Cl⁻由于强吸附能够迅速取代镀层表面的SO₄²⁻-H₃O⁺/H₂O弱吸附层, 打乱电极表面的氢键水结构, 创造一个较为疏水的环境以便于聚醚类抑制剂与Cl⁻共吸附在

电极表面, 而聚醚的O元素则与溶液相中的水形成稳定的氢键网, 从而限制了溶液中Cu²⁺的沉积。上述观点得到了Schmidt理论计算结果的支持^[150], 该结构的提出挑战了Gewirth等人^[53]提出的PEG-Cu-Cl体系的吸附结构, 有待于进一步澄清。

通过原位振动光谱研究, 人们对典型的添加剂SPS/MPS和PEG在铜表面的吸附构型和电镀过程中的变化有了新的认识。但是, 有关添加剂分子之间的协同作用机制尚不清晰, 对于不同类型的整平剂缺乏谱学方面的系统性研究。原位振动光谱作为研究添加剂作用机制的常用谱学手段, 还存在着如下几点局限性: (1) 谱学方法极少和STM等表面结构实空间成像的方法相结合; (2) SERS难以表征JGB一类强荧光添加剂, 甚至拉曼的激光可能会使添加剂发生光化学反应, 且SERS/SHINERS采用的电极表面与真实的镀铜表面有一定差别; (3) 缺乏工况浓度添加剂在电沉积铜过程中动态吸附的谱学方法; (4) 模拟微纳尺度限域体系的原位谱学研究尚不足。值得指出的是, 原位拉曼和红外光谱具有互补性, 如红外光谱可以研究强荧光添加剂如JGB一类的界面吸附结构, 而拉曼光谱可以检测低频区间, 弥补了红外光谱的不足。

5 总结与展望

作为电子电镀铜的经典案例—电镀铜填盲孔的机理研究经过二十多年的发展, 研究重点从超级填充的数理模型过渡到添加剂分子在铜表面微观作用机制。研究策略也从宏观走向微观、从经典走向现代、从静态走向动态。多种方法学的发展, 经典和先进电化学测量、质谱、核磁共振谱、振动光谱、扫描探针显微术等实验方法学以及仿真模拟、密度泛函理论计算和分子动力学模拟等理论方法学的应用深化了人们对添加剂微观作用机制的理解。经过多种方法学的相互印证, 许多观点逐渐达成共识, 如: 氯离子参与添加剂分子协同作用; 经典添加剂中加速剂SPS、MPS的吸附力最强, 其次JGB, 最弱是PEG。加速剂通过巯基锚定在铜表面, 电沉积过程发生移动加速铜离子沉积; Cl⁻增强抑制剂的吸附, 抑制孔壁和孔外的铜沉积; 整平剂N⁺离子倾向于强吸附在尖端凸起处抑制铜沉积等。这些添加剂发挥各自的作用, 控制孔内外不同位点上铜的沉积速率, 加速孔底铜离子的沉积, 抑制孔口铜的

生长, 最终实现超级填充。

目前微米或亚微米级孔槽的超级填充所涉及的传质、传荷、电结晶及相关的添加剂作用机制能为大部分的电子电镀铜技术提供理论支持。然而, 当先进制程芯片的底层金属互连线宽度将收缩至100 nm以下, 此时电子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定的差异。针对先进制程芯片互连的科学研究存在着不少难点, 理论研究方面, 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方程等很可能不再适用, 物理场的量子效应使得模拟变得困难; 实验研究方面, 高酸高盐的化学环境, 极低浓度的添加剂, 纳米尺度的限域体系, 以及超快速的结晶动力学过程等新问题都不利于进行相关的原位研究。特别是,

当先进制程中底层互连尺寸低于20 nm时, 铜在填充、电导和可靠性等方面都难以达到要求, 需要研发新的金属(如钴和钌)互连体系。

芯片互连电镀作为电子电镀的制高点, 相关的基础研究必不可少, 这离不开多种方法学的应用。我们以为未来电子电镀添加剂研究主攻方向是: 结合电化学、原位谱学、显微探针技术以及理论计算等多种手段, 深入系统研究微纳尺度限域体系下的电化学界面过程, 厘清孔槽微纳尺度效应对添加剂的传质、添加剂的吸脱附、电极表面的电荷转移、以及铜离子电结晶过程的影响规律, 建立起添加剂分子结构与电沉积性能之间的构效关系, 完善微纳尺度下电子电镀铜填充的机制, 以指导芯片电镀添加剂的研发与电镀技术的改进。

参考文献

- 1 Zhang W, Cheng DH, Wang JY, Yu ZZ. *Material Protection*, 2005, 32: 33–38 (in Chinese) [张炜, 成旦红, 王建泳, 郁祖湛. 材料保护, 2005, 32: 33–38]
- 2 Yu DC, Tan DS. *Electroplating and Finishing*, 2007, 26: 43–47 (in Chinese) [余德超, 谈定生. 电镀与涂饰, 2007, 26: 43–47]
- 3 Bai RS. *Printed Circuit Information*, 2003, 6: 7–16 (in Chinese) [白蓉生. 印制电路资讯, 2003, 6: 7–16]
- 4 Andricacos PC, Uozoh C, Dukovic JO, Horkans J, Deligianni H. *IBM J Res Dev*, 1998, 42: 567–574
- 5 Moffat TP, Josell D. *Isr J Chem*, 2010, 50: 312–320
- 6 Akolkar R. Current Status and Advances in Damascene Electrodeposition. In: Wandelt K. *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*. Oxford: Elsevier, 2018: 24–31
- 7 Zeng SH, Lin H, Chen ZF, Li M. *Journal of Fudan University (Natural Science Edition)*, 2018, 57: 504–508, 516 (in Chinese) [曾绍海, 林宏, 陈张发, 李铭. 复旦学报(自然科学版), 2018, 57: 504–508, 516]
- 8 Bai RS. *Printed Circuit Information*, 2004, 1: 5–12 (in Chinese) [白蓉生. 印制电路资讯, 2004, 1: 5–12]
- 9 Wang C, Peng C, Xiang J, Chen YM, He W, Su XH, Luo YY. *Journal of Electrochemistry*, 2021, 27: 257–268 (in Chinese) [王翀, 彭川, 向静, 陈苑明, 何为, 苏新虹, 罗毓瑶. 电化学, 2021, 27: 257–268]
- 10 Zhu K. Investigation and application of metal deposition for the electrical interconnection structure of electronic components. Doctor Dissertation. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2019 (in Chinese) [朱凯. 金属沉积构建电子元件电气互连结构的研究与应用. 成都: 电子科技大学, 2019]
- 11 Dow WP. *Journal of Fudan University (Natural Science Edition)*, 2012, 51: 131–138, 259–260 (in Chinese) [窦维平. 复旦学报(自然科学版), 2012, 51: 131–138, 259–260]
- 12 Wang C, Zhang J, Yang P, Zhang B, An M. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: D85–D88
- 13 Ren S, Lei Z, Wang Z. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: D509–D514
- 14 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
- 15 Xu J, Chen B, Lv J, Chang D, Niu D, Hu S, Zhang X, Xin Z, Wang L. *Dyes Pigments*, 2019, 170: 107559
- 16 Zhang Z, Wu Y, Zhang Y, Hang T, Hu A, Ling H, Li M. *J Electrochem Soc*, 2019, 166: D577–D582
- 17 Wang X, Wang K, Xu J, Li J, Lv J, Zhao M, Wang L. *Dyes Pigments*, 2020, 181: 108594
- 18 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
- 19 Willey MJ, Reid J, West AC. *Electrochem Solid-State Lett*, 2007, 10: D38
- 20 Yang S, Thacker Z, Allison E, Bennett M, Cole N, Pinhero PJ. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2017, 9: 40921–40929

- 21 Kim SK, Josell D, Moffat TP. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: C616
- 22 Hayase M, Nagao M. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: D3216–D3220
- 23 Kim SK, Josell D, Moffat TP. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: C826
- 24 Wu H, Li Z, Wang Y, Zhu W. *J Electrochem Soc*, 2020, 167: 132507
- 25 Carpio R, Jaworski A. *J Electrochem Soc*, 2018, 166: D3072–D3096
- 26 West AC. *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 227
- 27 Moffat TP, Wheeler D, Huber WH, Josell D. *Electrochem Solid-State Lett*, 2001, 4: C26
- 28 Moffat TP, Wheeler D, Edelstein MD, Josell D. *IBM J Res Dev*, 2005, 49: 19–36
- 29 Moffat TP, Wheeler D, Kim SK, Josell D. *Electrochim Acta*, 2007, 53: 145–154
- 30 Kondo K, Yonezawa T, Mikami D, Okubo T, Taguchi Y, Takahashi K, Barkey DP. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: H173
- 31 Sun JJ, Kondo K, Okamura T, Oh SJ, Tomisaka M, Yonemura H, Hoshino M, Takahashi K. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: G355
- 32 Dow WP, Yen MY, Liao SZ, Chiu YD, Huang HC. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 8228–8237
- 33 Dow WP, Liu CW. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: C190
- 34 Dow WP, Yen MY, Chou CW, Liu CW, Yang WH, Chen CH. *Electrochem Solid-State Lett*, 2006, 9: C134
- 35 Dow WP, Li CC, Su YC, Shen SP, Huang CC, Lee C, Hsu B, Hsu S. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 5894–5901
- 36 Akolkar R, Landau U. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: C702
- 37 Akolkar R, Landau U. *J Electrochem Soc*, 2009, 156: D351
- 38 Adolf J, Landau U. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: D469
- 39 Luo W, Zhang J, Chen Z, Zhu Y, Gao L, Li M. *Electrochemistry*, 2016, 84: 516–522
- 40 Moffat TP, Bonevich JE, Huber WH, Stanishevsky A, Kelly DR, Stafford GR, Josell D. *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 4524
- 41 Mocoteguy P, Gabrielli C, Perrot H, Zdunek A, Sanz DN. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: G1086
- 42 Yokoi M, Konishi S, Hayashi T. *Denki Kagaku*, 1984, 52: 218–223
- 43 Stoychev D, Tsvetanov C. *J Appl Electrochem*, 1996, 26: 741–749
- 44 Stoychev D. *Trans IMF*, 1998, 76: 73–80
- 45 Jovic VD, Jovic BM. *J Serb Chem Soc*, 2001, 66: 935–952
- 46 Hebert KR. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: C283
- 47 Hebert KR, Adhikari S, Houser JE. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: C324
- 48 Long JG, Searson PC, Vereecken PM. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: C258
- 49 Atanasova TA, Strubbe K, Vereecken PM. *ECS Trans*, 2009, 25: 67–78
- 50 Atanasova TA, Strubbe K, Vereecken PM. *ECS Trans*, 2010, 33: 13–26
- 51 Wang W, Li YB. *J Electrochem Soc*, 2008, 155: D263
- 52 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
- 53 Feng ZV, Li X, Gewirth AA. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 9415–9423
- 54 Bozzini B, Mele C, D’urzo L, Giovannelli G, Natali S. *J Appl Electrochem*, 2006, 36: 789–800
- 55 Vereecken PM, Binstead RA, Deligianni H, Andricacos PC. *IBM J Res Dev*, 2005, 49: 3–18
- 56 Doblhofer K, Wasle S, Soares DM, Weil KG, Ertl G. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: C657
- 57 Walker ML, Richter LJ, Moffat TP. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: C403
- 58 Bonou L, Eyraud M, Denoyel R, Massiani Y. *Electrochim Acta*, 2002, 47: 4139–4148
- 59 Healy JP, Pletcher D, Goodenough M. *J Electroanal Chem*, 1992, 338: 155–165
- 60 Huerta Garrido ME, Pritzker MD. *J Electrochem Soc*, 2008, 155: D332
- 61 Huerta Garrido ME, Pritzker MD. *J Electrochem Soc*, 2009, 156: D36
- 62 Huerta Garrido ME, Pritzker MD. *J Electrochem Soc*, 2009, 156: D175
- 63 Chen HM, Parulekar SJ, Zdunek A. *J Electrochem Soc*, 2008, 155: D341
- 64 Yang H, Dianat A, Bobeth M, Cuniberti G. *J Electrochem Soc*, 2017, 164: D196–D203
- 65 Yang H, Krause R, Scheunert C, Liske R, Uhlig B, Preusse A, Dianat A, Bobeth M, Cuniberti G. *J Electrochem Soc*, 2018, 165: D13–D22
- 66 Tan M, Guymon C, Wheeler DR, Harb JN. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: D78

- 67 Dianat A, Yang H, Bobeth M, Cuniberti G. *J Appl Electrochem*, 2018, 48: 211–219
- 68 Yang H, Dianat A, Bobeth M, Cuniberti G. *J Electrochem Soc*, 2019, 166: D3042–D3048
- 69 Hai NTM, Odermatt J, Grimaudo V, Krämer KW, Fluegel A, Arnold M, Mayer D, Broekmann P. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 6913–6924
- 70 Strasser P, Eiswirth M, Koper MTM. *J Electroanal Chem*, 1999, 478: 50–66
- 71 Krischer K, Mazouz N, Grauel P. *Angew Chem Int Ed*, 2001, 40: 850–869
- 72 Broekmann P, Fluegel A, Emnet C, Arnold M, Roeger-Goepfert C, Wagner A, Hai NTM, Mayer D. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 4724–4734
- 73 Hai NTM, Broekmann P. *ChemElectroChem*, 2015, 2: 1096–1099
- 74 Tan M, Harb JN. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: C420
- 75 Kim JJ, Kim SK, Kim YS. *J Electroanal Chem*, 2003, 542: 61–66
- 76 Dow WP, Yen MY. *Electrochem Solid-State Lett*, 2005, 8: C161
- 77 Xiao N, Li D, Cui G, Li N, Tian D, Li Q, Wu G. *Electrochim Acta*, 2013, 109: 226–232
- 78 Hayase M, Taketani M, Aizawa K, Hatsuzawa T, Hayabusa K. *Electrochem Solid-State Lett*, 2002, 5: C98
- 79 Dow WP, Yen MY, Lin WB, Ho SW. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: C769
- 80 Mendez J, Akolkar R, Landau U. *J Electrochem Soc*, 2009, 156: D474
- 81 Huang TB, Sharma H, Manepalli R, Kandanur S, Sundaram V, Tummala RR. *J Elec Materi*, 2018, 47: 7401–7408
- 82 Wu H, Li Z, Wang Y, Li X, Zhu W. *J Electrochem Soc*, 2019, 166: D816–D825
- 83 Hsu CF, Dow WP, Chang HC, Chiu WY. *J Electrochem Soc*, 2015, 162: D525–D530
- 84 Kelly JJ, West AC. *J Electrochem Soc*, 1998, 145: 3472–3476
- 85 Kelly JJ, West AC. *J Electrochem Soc*, 1998, 145: 3477–3481
- 86 Jin Y, Kondo K, Suzuki Y, Matsumoto T, Barkey DP. *Electrochem Solid-State Lett*, 2005, 8: C6
- 87 Kondo K, Matsumoto T, Watanabe K. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: C250
- 88 Okubo T, Watanabe K, Kondo K. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: C181
- 89 Kondo K, Nakamura T, Okamoto N. *J Appl Electrochem*, 2009, 39: 1789–1795
- 90 Dow WP, Huang HS, Yen MY, Chen HH. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: C77
- 91 Doyle F, Ding R, Zhang X, Evans J. *ECS Trans*, 2006, 2: 281–292
- 92 Eyraud M, Kologo S, Bonou L, Massiani Y. *J Electroceram*, 2006, 16: 55–63
- 93 Kologo S, Eyraud M, Bonou L, Vacandio F, Massiani Y. *Electrochim Acta*, 2007, 52: 3105–3113
- 94 Gabrielli C. *Electrochem Solid-State Lett*, 2000, 3: 418–421
- 95 Walker ML, Richter LJ, Moffat TP. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: C557
- 96 Walker ML, Richter LJ, Moffat TP. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: D277
- 97 Jin Y, Sui Y, Wen L, Ye F, Sun M, Wang Q. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: D20–D27
- 98 Willey MJ, West AC. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: C728
- 99 Willey MJ, West AC. *Electrochem Solid-State Lett*, 2006, 9: E17
- 100 Willey MJ, West AC. *J Electrochem Soc*, 2007, 154: D156
- 101 Gallaway JW, West AC. *J Electrochem Soc*, 2008, 155: D632
- 102 Saito T, Miyamoto Y, Hattori S, Okamoto N, Kondo K. *Jpn J Appl Phys*, 2012, 51: 05EA03
- 103 Saito T, Tsujimoto Y, Miyamoto Y, Okamoto N, Kondo K. *Jpn J Appl Phys*, 2015, 54: 05EA04
- 104 Akita T, Tomie M, Ikuta R, Egoshi H, Hayase M. *J Electrochem Soc*, 2019, 166: D3058–D3065
- 105 Akita T, Otsuka Y, Hayase M. *J Electrochem Soc*, 2020, 167: 162515
- 106 Tomie M, Akita T, Irita M, Hayase M. *J Electrochem Soc*, 2020, 167: 082513
- 107 Li YB, Wang W, Li YL. *J Electrochem Soc*, 2009, 156: D119
- 108 Frank A, Bard AJ. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: C244
- 109 Schultz ZD, Feng ZV, Biggin ME, Gewirth AA. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: C97
- 110 Chen HM, Parulekar SJ, Zdunek A. *J Electrochem Soc*, 2008, 155: D349
- 111 Garcia-Cardona E, Wong EH, Barkey DP. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: D143
- 112 Hai NTM, Furrer J, Gjuroski I, Bircher MP, Cascella M, Broekmann P. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: D3158–D3164

- 113 Hai NTM, Furrer J, Stricker F, Huynh TMT, Gjuroski I, Luedi N, Brunner T, Weiss F, Fluegel A, Arnold M, Chang I, Mayer D, Broekmann P. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: D3116–D3125
- 114 Hai NTM, Janser F, Luedi N, Broekmann P. *ECS Electrochem Lett*, 2013, 2: D52–D54
- 115 Shen H, Kim HC, Sung M, Lim T, Kim JJ. *J Electroanal Chem*, 2018, 816: 132–137
- 116 Kim TY, Sung M, Yoon Y, Lee KH, Choe S, Kim JJ. *J Electrochem Soc*, 2019, 166: G61–G66
- 117 Kang M, Gewirth AA. *J Electrochem Soc*, 2003, 150: C426
- 118 Hai NTM, Lechner D, Stricker F, Furrer J, Broekmann P. *ChemElectroChem*, 2015, 2: 664–671
- 119 Grimaudo V, Moreno-García P, Riedo A, López AC, Tulej M, Wiesendanger R, Wurz P, Broekmann P. *J Electrochem Soc*, 2018, 166: D3190–D3199
- 120 Moreno-García P, Grimaudo V, Riedo A, Tulej M, Neuland MB, Wurz P, Broekmann P. *Electrochim Acta*, 2016, 199: 394–402
- 121 Chrzanowska A, Mroczka R, Florek M. *Electrochim Acta*, 2013, 106: 49–62
- 122 Mroczka R, Łopucki R, Żukociński G. *Appl Surf Sci*, 2019, 463: 412–426
- 123 Mroczka R, Ślodka A. *Electrochim Acta*, 2020, 339: 135931
- 124 Won YS, Cho D, Kim Y, Lee J, Park SS. *J Appl Polym Sci*, 2010, 117: 2083–2089
- 125 Bae SE, Stewart KL, Gewirth AA. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 10171–10180
- 126 Moffat TP, Ou Yang LY. *J Electrochem Soc*, 2010, 157: D228
- 127 Hai NTM, Huynh TTM, Fluegel A, Arnold M, Mayer D, Reckien W, Bredow T, Broekmann P. *Electrochim Acta*, 2012, 70: 286–295
- 128 Huynh TMT, Hai NTM, Broekmann P. *J Electrochem Soc*, 2013, 160: D3063–D3069
- 129 Yang YC, Taranovskyy A, Magnussen OM. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 1966–1969
- 130 Yang YC, Taranovskyy A, Magnussen OM. *Langmuir*, 2012, 28: 14143–14154
- 131 Hai NTM, Huynh TMT, Fluegel A, Mayer D, Broekmann P. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 7361–7370
- 132 Yanson YI, Rost MJ. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 2454–2458
- 133 Schmitt KG, Schmidt R, von-Horsten HF, Vazhenin G, Gewirth AA. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 23453–23462
- 134 Schmitt KG, Schmidt R, Gaida J, Gewirth AA. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21: 16838–16847
- 135 Bandas CD, Rooney RT, Kirbs A, Jäger C, Schmidt R, Gewirth AA. *J Electrochem Soc*, 2021, 168: 042501
- 136 Rooney RT, Schmitt KG, von Horsten HF, Schmidt R, Gewirth AA. *J Electrochem Soc*, 2018, 165: D687–D695
- 137 Bozzini B, D'Urzo L, Giovannelli G, Mele C. *Trans IMF*, 2004, 82: 118–122
- 138 Bozzini B, D'Urzo L, Mele C. *J Electrochem Soc*, 2005, 152: C255
- 139 Bozzini B, D'Urzo L, Mele C, Romanello V. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2006, 17: 915–923
- 140 Bozzini B, Mele C, D'Urzo L. *J Appl Electrochem*, 2006, 36: 87–96
- 141 Bozzini B, D'Urzo L, Mele C, Romanello V. *Trans IMF*, 2006, 84: 83–93
- 142 Bozzini B, D'Urzo L, Romanello V, Mele C. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: C254
- 143 D'Urzo L, Bozzini B. *J Mater Sci-Mater Electron*, 2009, 20: 217–222
- 144 Bozzini B, Mele C, D'Urzo L, Romanello V. *J Appl Electrochem*, 2006, 36: 973–981
- 145 Bozzini B, Mele C, D'Urzo L, Romanello V, Giovannelli G. *Trans IMF*, 2006, 84: 177–187
- 146 Bozzini B, Mele C, Tondo E. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 3279–3285
- 147 Kunitomo M, Yamaguchi F, Yanagisawa M, Homma T. *J Electrochem Soc*, 2019, 166: D212–D217
- 148 Nedumthakady N, Deprosio B, Sharma H, Manepalli R, Kandanur S, Panikkanvalappil S, Hooshmand N, Tummala R. *In-situ investigation of organic additive interactions in copper electroplating solutions with surface enhanced raman spectroscopy (SERS)*. In: *2019 IEEE 69th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*. Las Vegas: IEEE, 2019. 1588–1594
- 149 Liu GK, Zou S, Josell D, Richter LJ, Moffat TP. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 21933–21951
- 150 Schmidt R, Knaup JM, Horsten HF. *Adv Theor Simul*, 2020, 3: 1900160

Advances in mechanistic understanding of additives for copper electroplating in high-end electronics manufacture

Yicai Wu¹, Zijie Mao¹, Chong Wang^{2*}, Yuwen Liu³, Shengli Chen³, Wen-Bin Cai^{1*}

¹ Shanghai Key Laboratory of Molecular Catalysis and Innovative Materials, Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200438, China

² School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China

³ College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China

*Corresponding authors (email: wbcail@fudan.edu.cn; wangchong@uestc.edu.cn)

Abstract: Copper interconnect electroplating is one of the core technologies for the manufacture of high-end electronic devices including but not limited to chips. To promote the development of advanced copper interconnect process, it is necessary to clarify the mechanisms of copper electroplating additives. Herein, we provide a brief overview of the research progress on the interfacial structures and mechanisms of the three types of additives (accelerator, suppressor and leveler) in copper sulfate plating baths from a methodological perspective. Besides, the advantages and limitations of different research methods are discussed and the scientific issues related to the Damascene copper electroplating are summarized, to afford a hint for the further research and development of the additives in advanced chip fabrication.

Keywords: electronic manufacture, copper electroplating, additives, superfilling

doi: [10.1360/SSC-2021-0154](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0154)