

2021-06-28

Research and Application of Copper Electroplating in Interconnection of Printed Circuit Board

Chong Wang

1. School of Materials and Energy, University of Electronic Science and technology of China, Chengdu 610054, Sichuan, China; wangchong@uestc.edu.cn

Chuan Peng

Jing Xiang

Yuan-Ming Chen

Wei He

1. School of Materials and Energy, University of Electronic Science and technology of China, Chengdu 610054, Sichuan, China; 3. Zhuhai Founder Tech. Hi-Density Electronic Co., Ltd. & Zhuhai Founder Tech. Multilayer Circuit Board Co., Ltd, Zhuhai 519175, Guangdong, China; heweiz@uestc.edu.cn

Xin-Hong Su

Yu-Yao Luo

Recommended Citation

Chong Wang, Chuan Peng, Jing Xiang, Yuan-Ming Chen, Wei He, Xin-Hong Su, Yu-Yao Luo. Research and Application of Copper Electroplating in Interconnection of Printed Circuit Board[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2021 , 27(3): 257-268.

DOI: 10.13208/j.electrochem.201255

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol27/iss3/4>

This Review is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

【Review】

DOI: 10.13208/j.electrochem.201255

Http://electrochem.xmu.edu.cn

印制电路中电镀铜技术研究及应用

王 翀^{1*}, 彭 川¹, 向 静^{1,2}, 陈苑明^{1,3}, 何 为^{1,3*}, 苏新虹³, 罗毓瑶³

(1. 材料与能源学院, 电子科技大学, 四川 成都 610054; 2. 重庆市高校新型储能器件及应用工程研究中心, 重庆文理学院, 重庆 402160; 3. 珠海方正科技高密电子有限公司 & 珠海方正科技多层电路板有限公司, 广东 珠海 519175)

摘要: 电镀铜技术是制造印制电路板、封装基板等电子互连器件的核心技术。本文介绍了印制电路中电镀铜技术及其发展概况, 主要总结了电子科技大学印制电路与印制电子团队在印制电路电镀铜技术基础研究和产业化应用等方面的工作。首先, 以三次电流分布理论为基础, 采用多物理场耦合方法构建阴极表面轮廓线随时间变化的镀层生长过程模型。该模型描述了铜沉积与微纳孔结构、添加剂特性、输入电流、对流强度等相关影响因素的函数关系。通过引入添加剂相关函数, 该模型能够较好应用到整平剂筛选和性能评价、电镀铜需求和镀液配方匹配、电镀参数优化等技术开发和应用领域。然后, 介绍了添加剂竞争吸附过程的电化学研究以及利用传质调控添加剂局域浓度实现快速微盲孔、微沟槽填充的工业技术。之后, 介绍了氮杂环低聚物系列整平剂结构-电化学构效关系研究和应用。最后展示了氧化还原型添加剂的开发情况, 并对印制电路中电镀铜技术的研究和应用发展进行了预测。

关键词: 电镀铜; 印制电路板; 超级填充; 多物理场耦合; 有机添加剂; 竞争吸附

1 引言

铜具有优异导电能力、较好的延展性和抗拉强度, 易加工性且有一定的抗腐蚀能力, 是较为理想的信号传输和电能传输载体, 广泛应用于电子互连中^[1]。当前, 从芯片中 nm 级互连线路到通讯背板上数百 μm 通孔, 互连线路的几何尺寸跨越 4 ~ 5 个数量级, 绝大部分都是采用电镀铜的方法生产制造的^[2]。

目前, 电子互连中主要采用酸性硫酸盐体系电镀铜。而 1985 年前则以焦磷酸盐镀铜体系占主导, 但其因操作温度高 (60 °C), 镀液 pH 值高容易对有机介质层、干膜和光固化油墨等造成侵蚀, 镀液易水解、稳定性差, 生产管理维护困难且成本较高等缺点, 在 1988 年之后完全被酸性硫酸盐电镀铜取代^[3,4]。酸性硫酸盐电镀铜在 15 °C ~ 30 °C 的常

温操作, 镀液稳定性好、分散性好、电流效率高, 镀层纯度高、物理性能优异, 最初用于五金电镀中获得光亮镀层, 后转移到印制电路行业。在电子产品发展需求的不断推动下, 该技术经过几十年发展已经和五金电镀大相径庭, 并从印制线路生产扩散到芯片、电子封装等各个电子互连制造领域, 镀液组分也在不断改良升级, 细分门类也不断增多。

电子互连电镀铜主要有镀件、镀液和施镀条件(设备)三要素。镀件是实施电镀铜的对象, 如晶圆、覆铜板等互连线路的载体。它们表面上通过钻孔、光刻等方法制作出不同尺寸的微纳结构沟槽、深孔等线路蓝本, 再通过溅射、化学镀、碳材料或有机导电聚合物活化等方法对线路区域进行导电(金属)化, 最后通过电镀铜填充微孔或加厚铜层形成互连。图 1 展示了一个典型的多层印制线路

引用格式: Wang C, Peng C, Xiang J, Chen Y M, He W, Su X H, Luo Y Y. Research and application of copper electroplating in interconnection of printed circuit board. *J. Electrochem.*, 2021, 27(3): 257-268.

收稿日期: 2021-03-01, 修订日期: 2021-03-24. 通讯作者, Tel: (86)13308222612, (86)13678099234, E-mail: wangchong@uestc.edu.cn; heweiz@uestc.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 61974020) 和珠海市引进创新团队项目 (No. ZH0405190005PWC) 资助

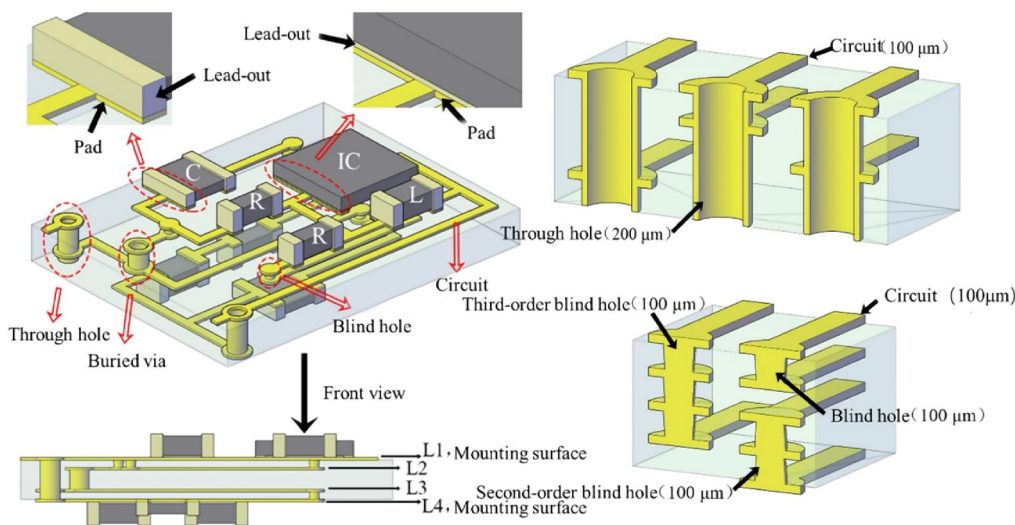


图 1 多层印制线路板结构及其通孔、盲孔和线路构成的电子互连^[5]。(网络版彩图)

Figure 1 Structure of interconnects in a multi-layer printed circuit board including through holes, blind vias and lines^[5]. (color on line)

板结构及其通孔、盲孔和线路构成的电子互连^[5]。根据镀件和电镀需求的差异，电镀铜技术又可细分为：大马士革 (Damascene) 电镀铜、硅穿孔 (through silicon via, TSV) 电镀铜、盲孔填充 (via filling, VF)、铜柱生长 (copper pillar)、通孔填充 (through hole filling, THF)、全板通孔保型电镀 (panel plating) 和线路 (图形) 电镀铜 (pattern plating) 等^[6]。针对这些不同的应用场景需求，电镀铜的镀液基础配方、添加剂组成、施镀条件等都需要进行相应的调整和优化。

当前最普遍的酸性硫酸盐镀液主要由硫酸铜、硫酸和氯离子三种无机物和三种功能性有机添加剂组成，各个组分及其功能见表 1 所示，三种有机添加剂常见化学结构和名称如图 2(A) 所示。有机添加剂对镀液的分散性和铜的结晶状态起决定性作用，抑制剂主要是含有烷氧基官能团的非离子型表面活性剂如聚乙二醇 (polyethylene glycol, PEG)、环氧乙烷环氧丙烷共聚物 (ethylene oxide propylene oxide copolymer, EO/PO) 等^[7,8]，此类添加剂能够极大提高铜电沉积过电位，并细化铜晶粒。加速剂主要是巯基丙烷磺酸钠 (3-mercapto-1-propanesulfonic sodium, MPS) 及其二聚物 (sodium 3,3'-disulfanediyldipropene-1-sulfonate, SPS) 和衍生物，它们在含有抑制剂的镀液中起到去极化作用，并使得镀层表面产生镜面光亮效果，也被称为光亮剂^[9]。整平剂是商品化添加剂的核心部

分，一般是含有 N 的季铵盐、N 杂环化合物^[10,11]，如健那绿 (Janus Green B, JGB)、聚乙基胺 (poly-ethyl-imide, PEI) 等。市售的配方添加剂组 (additive pack) 常被称为“药水”、“光剂”，供应商会依据镀件和电镀设备对“药水”中添加剂结构、浓度和配比进行精细调整，以实现电镀效果、保证生产效率。

电化学实验中常用旋转圆盘电极 (RDE) 进行恒电流注入法 (galvanostatic injection method, GM) 观察不同添加剂对电镀铜过程产生的极化/去极化影响^[12]。以图 2(B) 为例^[13]，在铜/酸/氯组成的基础镀液中以 $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 恒定电流进行阴极沉积，沉积电位稳定在 -500 mV 。500 s 时加入 $500 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 抑制剂 PEG 8000 后电位立刻降低 175 mV，1000 s 时加入 $1 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 加速剂 (红线) 后沉积电位缓慢上升 56 mV，2000 s 时再加入 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 整平剂，沉积电位又立即下降后缓慢上升，最后稳定在 -668 mV 。不同的添加剂加入顺序 (黑线) 并不会影响最终的沉积电位。图 2(C) 以 RDE 转速模拟镀液对流强度，阴极沉积电位在高、低转速 (1000 和 $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$) 下的差异显示了 JGB 极化作用的对流依数特性^[13]。

生产设备控制的施镀条件主要有电镀过程中镀件的移动方式、镀液的温度、对流方式和强度、阳极类型、电流 (密度) 大小、电镀时间等^[14]。以镀槽形态和电镀时镀件移动方式分类，常用电镀设备有龙门线、水平电镀线和垂直连续电镀 (VCP) 线；镀液对流方式有鼓气、喷流、强制循环等；阳极主

表 1 酸性硫酸盐镀铜镀液各个组分以及功能
Table 1 Components and their functions in acid sulfate copper plating bath

Component	Chemical	Effect	Concentration
Main salt	CuSO ₄	Providing Cu ²⁺	50 ~ 250 g·L ⁻¹
Electrolyte	H ₂ SO ₄	Improving conductivity and maintain acidity	30 ~ 250 g·L ⁻¹
Halide ion	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	The electronic bridge of Cu ²⁺ reduction	30 ~ 80 mg·L ⁻¹
Accelerator	SPS, MPS et al	Depolarization and brightening	0.3 ~ 10 mg·L ⁻¹
Suppressor	PEG, EO/PO et al	polarization, grain refiner	100 ~ 2000 mg·L ⁻¹
Leveler	N-containing organic compounds	Improving TP of the bath	1 ~ 100 mg·L ⁻¹

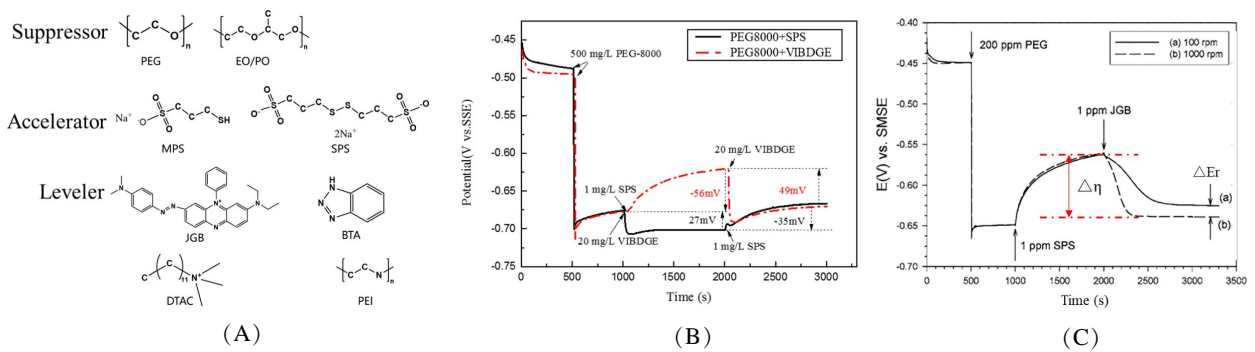


图 2 常见添加剂组分的名称和结构(A),恒电流注入法中极化/去极化曲线(B),JGB 极化作用在不同 RDE 转速下的差异(C)^[13]

Figure 2 (A) Name and structure of the common additives, (B) the polarization/depolarization curves obtained by galvanostatic injection method, (C) polarization curves of JGB with different RDE rotating speeds.^[13]

要有可溶性的磷铜阳极和不可溶的修饰 Ti 阳极两类;按照电流的控制方式可以分为直流电镀和正反向脉冲电镀等。

可见,电子互连中的电镀铜体系复杂、镀层质量要求高,影响因素多,而且电子产业高速发展对互连线路的线宽/线距、布线密度、信号传输、材料兼容性等要求越来越高。但当前对电镀铜过程及其电化学反应机理研究尚不充分,电镀铜配方和施镀技术研发仍主要依赖经验或采用枚举法试错。而推动电镀铜技术跟上电子产业发展节奏亟需理论指导。本文主要介绍了电子科技大学印制电路和印制电子团队在印制电路电镀铜领域开展长期研究所取得的一些对添加剂结构设计、镀液配方开发和工程工艺有理论指导意义的成果。

2 多物理场耦合方法研究电镀铜

2.1 多物理场耦合方法介绍

电子互连电镀铜涉及到微纳结构限域环境下的传质、吸附、构型转化、传荷和电结晶等复杂化

学和电化学过程。多物理场耦合方法是处理这样包含物质浓度分布、电场分布、动能分布等相互影响、叠加的若干空间矢量函数的重要工具。随着计算机技术的发展,有限元分析(FEA)求解描述流动、电场以及物质传输等的偏微分方程,能够帮助我们在工程应用领域解释诸多物理现象,并且还能够高效、方便地将数学方程(数值)转化为空间向量的可视化图像^[15]。因此运用该方法的仿真技术能够非常有效地模拟电沉积过程,评估不同因素对电沉积效果的影响,能够极大减轻添加剂研发和镀件研究实验的工作量,降低成本提升效率。

图 3 所示印制电路中最常见的微盲孔填充和微通孔保型电镀两个应用中铜界面随时间的变化,展示了铜层的沉积过程^[16,17]。在这些应用中,电镀铜需要同时具有对微纳结构的填充能力和宏观的整平能力,观察铜表面轮廓线随时间的变化就能够了解电镀效果,建立镀液特性和施镀条件对该轮廓线变化的影响模型,即可探索镀液配方、施

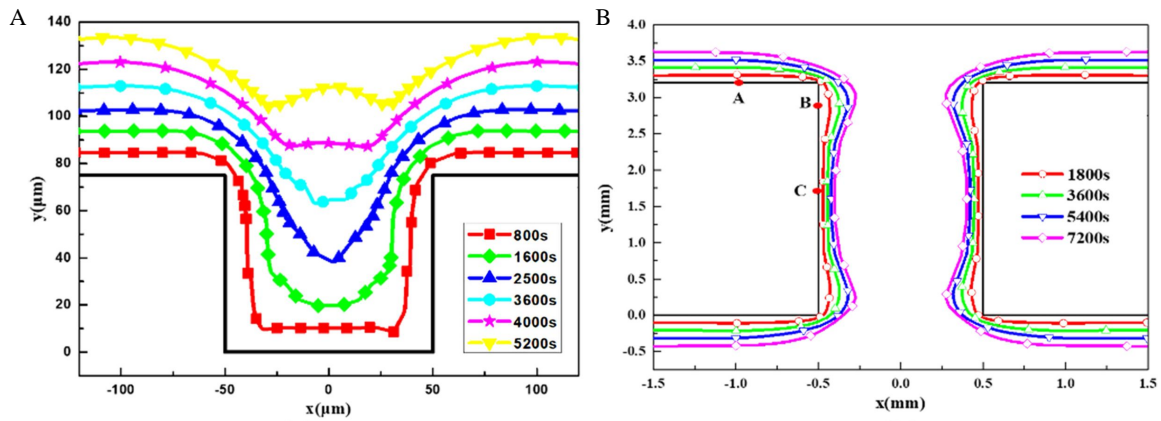


图 3 盲孔填充和铜孔的保型电镀界面轮廓线随时间变化的过程示意图^[16,17] (网络版彩图)

Figure 3 Schematic diagrams showing the surface profile growth of via filling (A) and through hole (B) conformal plating^[16,17] (color on line)

镀条件对电镀效果的影响。

文献中常采用同时考虑了溶液电阻、电化电极化电阻和浓差极化电阻的三次电流分布模型分析含有复杂整平效应的电镀过程^[18]。忽略电荷在阴极铜层上的传输电阻后可以认为阴极上每点的电位都相同，任意一点的电化过电位可以按照方程(1)来描述,其中 V 是阴阳极之间的电压, η_a 是阳极过电位, η_c 是浓差过电位, η_s 是阴极极化过电位, IR 是溶液电阻。镀槽中阴阳极距离在 15 cm 以上,可认为 η_a 为常数。酸性电镀铜施镀电流密度一般在 $1 \sim 3 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 且电流效率在 95% 以上,忽略添加剂的副反应等,假设电极界面上仅有铜离子参与电荷转移,按照法拉第电解定律某点的沉积速率 v 正比于该处电流密度 i (式 2),某点镀层的厚度 D 与电镀时间 t 正相关(式 3)^[19]。

$$V = \eta_a + \eta_c + \eta_s + IR \quad (1)$$

$$v = \frac{M_{\text{Cu}}}{nF\rho_{\text{Cu}}} i \quad (2)$$

$$D = \int v dt \quad (3)$$

假设电极附近始终处于电中性,物质在电极附近传质采用 Poisson-Nernst-Planck 方程描述,酸性镀铜液中的离子主要包括 Cu^{2+} 、 H^+ 、 SO_4^{2-} 、 HSO_4^- , 离子 j 的通量表示为式(4),其中 N_j 为 j 离子通量, D_j 为 j 离子扩散系数, ∇c_j 为 j 离子浓度梯度, $\nabla \varphi$ 为电势梯度, R 为气体常数, T 为绝对温度, z_j 为离子电荷数。考虑质量平衡,根据式(4)可以得到每个离子浓度随时间的变化。式(5)中, $\nabla \cdot N_j$ 为离子

的通量变化, d_a 为时间比例系数,非稳态运移时 $d_a = 1$,稳态运移时 $d_a = 0$ 。

$$N_j = -D_j \left(\nabla c_j + \frac{F}{RT} c_j z_j \nabla \varphi \right) \quad (4)$$

$$d_a \frac{\partial c_j}{\partial t} = -\nabla \cdot N_j = -\nabla \cdot$$

$$\left[-D_j \left(\nabla c_j + \frac{F}{RT} c_j z_j \nabla \varphi \right) \right] \quad (5)$$

电化体系中,电极表面电流密度与离子通量 N 密切相关,考虑电势变化和颗粒表面电荷密度之间的关系,如式(6)所示。

$$\nabla \cdot (\epsilon_0 \epsilon_w \nabla \varphi) = \rho_s = F \left(\sum_{i=1}^N z_i c_i + w \right) \quad (6)$$

式中, ϵ_0 为电极材料介电常数, ϵ_w 为电镀液的相对介电常数, ρ_s 为颗粒表面电荷密度。

按照不可压缩流体,忽略电镀过程中的镀液密度变化,其能量守恒满足 Navier-Stokes 方程:

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (7)$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \rho \mathbf{u} \cdot \nabla (\mathbf{u}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\mu (\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T)) + \mathbf{F} \quad (8)$$

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} + \rho C_p \mathbf{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot (k \nabla T) + Q \quad (9)$$

式中, \mathbf{u} 为流体速度, p 为流体压力, ρ 为流体密度, μ 为流体动力黏度, \mathbf{F} 为作用在流体上的外力, k 为湍流动能, T 为温度, C_p 为等压热容, Q 为热能。

电中性条件满足:

$$\sum_j z_j c_j = 0 \quad (10)$$

电镀过程中一般控制总电流 I 为常量,等于整个电镀表面 A 上各点电流密度之和,其关系如式(11):

$$I = \int idA \quad (11)$$

忽略添加剂组分在电极表面竞争吸附、浓度变化的时间效应,即电极表面在任何时刻都处于稳态,以 Tafel 方程(式 12)来表达电流密度和电化过电位的关系,就可以用上述模型实现对无添加剂条件下电镀铜过程的模拟^[20]。

$$\eta_s = a + blgi \quad (12)$$

如图 4 中结果,联立以上方程,即可得到阴极表面任意位置、任意时间的铜沉积速率,以及沉积层厚度,将同一时刻所有界面位置相连,得到界面轮廓线。改变镀件几何结构、输入电流大小 I 、对流强度 u 等,可以得到可视化的电镀过程和电镀效果。

上述模型能够较好描述无添加剂条件下互连线路的电镀过程,但模型中不含添加剂作用相关项。因此,我们引入一个函数 L 描述添加剂各个组分对阴极电还原过程的影响,考虑到整平剂的对流依数效应,该函数还受表面对流强度影响 $L(u)$:

$$\eta_s = F(L(u),i) \quad (13)$$

2.2 多物理场耦合方法应用举例

2.2.1 评价整平剂性能

整平剂是现代“药水”的核心组分,当前大部

分研发工作都是围绕探索新整平剂结构和功能展开,但目前筛选整平剂还没有太多理论依据,主要依赖枚举试错的方法。常规电化学测试一般只评价整平剂的极化特性,而没有考虑到其对流依数效应。在固定基础镀液配方的条件下,确立式(13)中 $L(u)$ 、 i 、 η_s 的关系,就可以通过上述模型评价整平剂的性能。

我们尝试用不同添加剂在铜表面吸附的覆盖度修正 Tafel 方程来建立 $L(u)$ 、 i 、 η_s 三者之间的联系^[19],但实际上光亮剂的吸附并不受传质控制。为此,我们借助电化学实验,直接获得不同 $L(u)$ 条件下 i 、 η_s 的关系,拟合曲线方程后代入原模型,能够获得较好的结果^[13]。上述方法在评价整平剂性能时,可以进一步简化为整平剂电化学测试中两个相对独立的参数 $\Delta\eta$ 和 ΔE_r ,如图 2(C)所示其分别代表该物质加入镀液造成的电位下降值和不同 RDE 转速下沉积电位的差值。通过模拟计算和电镀实验可以看到,一个高性能整平剂需要同时具有较大的 $\Delta\eta$ 和 ΔE_r ^[13]。

2.2.2 “药水”选型

为满足不同类型镀件和电镀需求,一个技术能力完备的企业需要配置 VCP 板电线、水平(或垂直)填孔线、龙门图电线、高厚径比通孔线等多达 7 条不同规格的生产线(以及镀液^[21])。例如通讯背板上的高厚径比互连通孔需要镀液具有高平坦化、高填充性、高分散能力等特点,这就需要拥有电镀

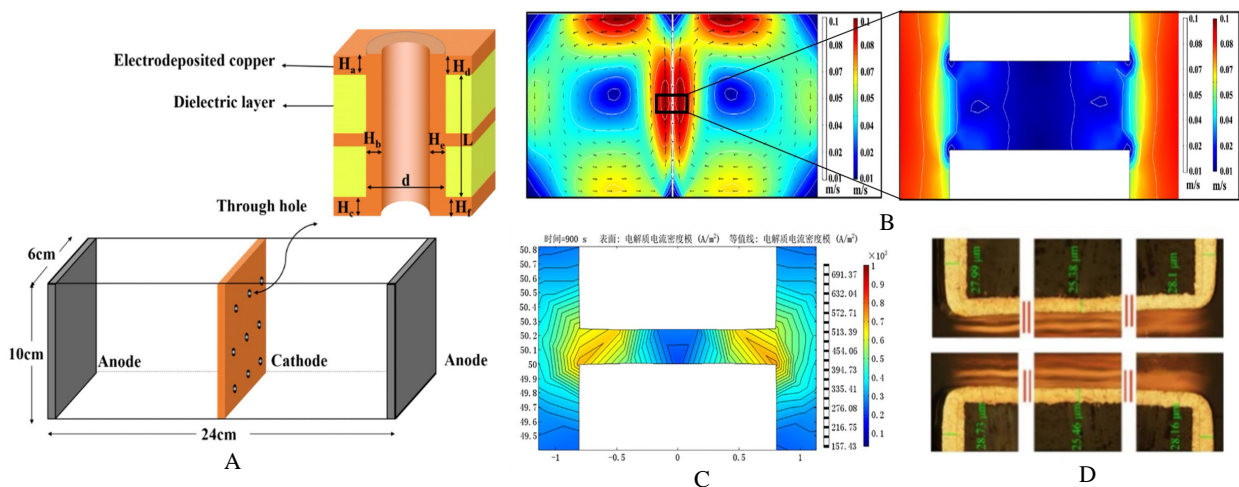


图 4 哈林槽和通孔测试板 CAD 结构示意图(A),槽内流场和孔内流场的多物理场分析(B),通孔内电流密度分布(C),实际电镀通孔切片图(D)^[19,20](网络版彩图)

Figure 4 (A) CAD of a Haring cell and through hole test board, (B) multiphysical analysis of the flow field in the Haring cell and the hole, (C) the current distribution in the through hole and (D) the cross-section of a plated through hole^[19,20] (color on line)

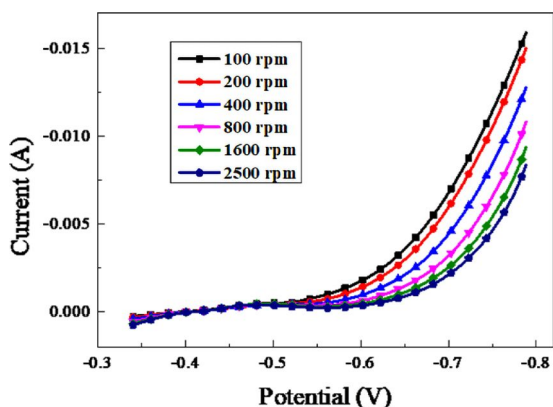


图 5 不同对流条件下伏安关系曲线^[20](网络版彩图)
Figure 5 Voltammetric curves under different convections^[20] (color on line)

添加剂拥有更好的整平性能；而挠性电路板通孔厚径比低，对镀液的要求是更高的施镀电流以获得更大产能，而这两类需求是存在一定矛盾的。因此，在互连线路的电镀中常常需要通过大量测试来确定适配的“药水”型号^[13]。

利用上述多物理场耦合模型，我们预测了 5 种电镀添加剂配方对板厚 0.25 mm ~ 2.1 mm 上的厚径比为 1:5、2:1、3:1、6:1、8:1 的通孔电镀情况，图 6(A - E)展示了不同厚径比孔内电流密度分布情况，图 6(F)是实验验证结果^[22]。结果表明，理论预测和实际电镀结果很好吻合，不同厚径比的通孔需要

视情况搭配合适的镀液体系。当通孔厚径比在 [1, 2] 区间内，镀液体系对通孔电镀均镀能力 (throwing power, TP) 影响较小；但当厚径比小于 1 时，无整平剂镀液中更容易获得更高 TP；最后，厚径比大于 2 时， ΔE_r 越大对 TP 值的提高越有利。

2.2.3 优化施镀条件和参数

不同的施镀条件和参数对电沉积互连线路也有不一样的影响。例如，增大沉积的电流密度可以加快沉积速度，但是会降低镀液的分散能力；提高溶液对流能够增强镀液分散能力，但可能过分削弱孔口铜厚等^[23]。因此，在选择好合适电镀液添加剂组分后，还需要对电流密度、溶液交换、电场分布等参数进行调整和优化，从而获得更佳电镀结果^[19, 22]。

图 7(A)为一种线宽线距 15 μm /15 μm 封装载板拼板的 1/4 示意图，每张拼板上规则排列 6 \times 10 个铜线路图形，不同功能层的铜线路图形完全不同，需要电镀铜的面积 (深色部分) 分别占板面积的 20%、50% 和 80%^[24]。厂家要求整个铜面厚度协方差 $\leq 8\%$ ，经过几轮试产都无法实现。我们采用图纸 CAD 直接进行多物理场耦合建模，图 7 (C)为电流密度分布的模型预测结果。采用增加导流板并在拼板外框增加阴极边条的方法，如图 7 (D)、(E) 对比所示电镀图形厚度均匀性得到了较大的改善。

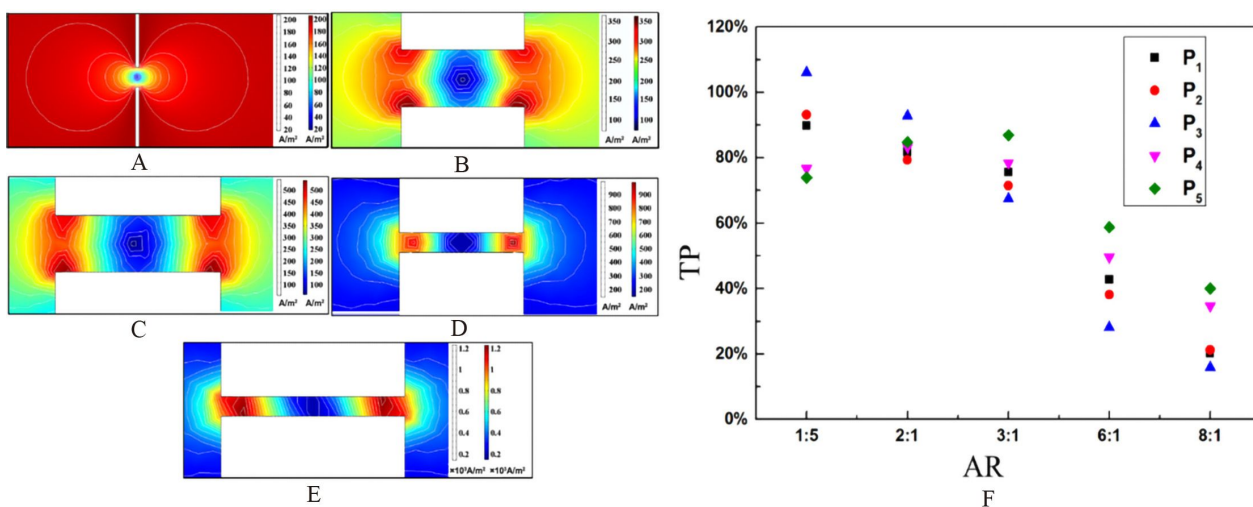


图 6 厚径比为 1:5、2:1、3:1、6:1、8:1 通孔孔内电流密度分布情况(A-E)，不同镀液体系和不同通孔厚径比的 TP 结果(F)^[22] (网络版彩图)

Figure 6 (A-E) Current density distribution profiles in various through holes with different aspect ratios, (F) the TPs from different plating solutions and different through hole aspect ratios^[22] (color on line)

3 添加剂竞争吸附研究及在“超级填充”中的应用

添加剂之间的协同作用一直是电镀铜的研究热点,一般认为镀液具有超级填充特性的主要原因是添加剂各个组分之间在电极表面的竞争吸附/脱附。但镀液中离子浓度和酸度较高而添加剂在镀液及电极表面浓度极低,界面吸附/脱附竞争过程难以表征。我们在实验中利用不同添加剂组分在新鲜铜表面灵敏的电化学信号作为指示,采用计时电流法和电化学阻抗谱技术研究了三种功能性组分之间的竞争关系。

我们发现,无外加电场(开路电位)下 SPS、EO/PO、整平剂 IMEP 都可以通过浸泡(自组装)的方式吸附在铜表面,SPS 吸附量和吸附时溶液对流强度无关,但 EO/PO、IMEP 等的吸附量与对流强度正相关。而在铜离子电沉积过程中,表面吸附物浓度受

电场作用会发生一定变化。EIS 分析结果显示在阴极电沉积过程中,EO/PO 主要影响电子转移,而 IMEP 主要影响物质传递过程。根据这种现象我们设计了图 8 中所展示的快速填充微盲孔方法:在镀件铜表面预吸附 SPS 后,通过氧化剂扩散传质在孔内外速率的差异,选择性氧化去除板面吸附的 SPS,保留孔底吸附的 SPS,再进行电镀铜。该方法能将电镀填孔时间从 45 min 缩短至 25 min 以内,具有极好的产业化前景^[5]。

我们还发现,在无外加电场情况下 SPS 和 EO/PO 在铜表面的吸附还存在对流调控竞争吸附行为,提高对流强度或 EO/PO 浓度,都能增强 EO/PO 的吸附速率,并导致 SPS 吸附量下降^[25]。并且 Cl⁻ 对 SPS 吸附具有显著的抑制作用,Cl⁻ 也会显著减少 SPS 与 EO/PO 竞争吸附时 SPS 的吸附量。利用添加剂之间的竞争吸附和对流相关特性,

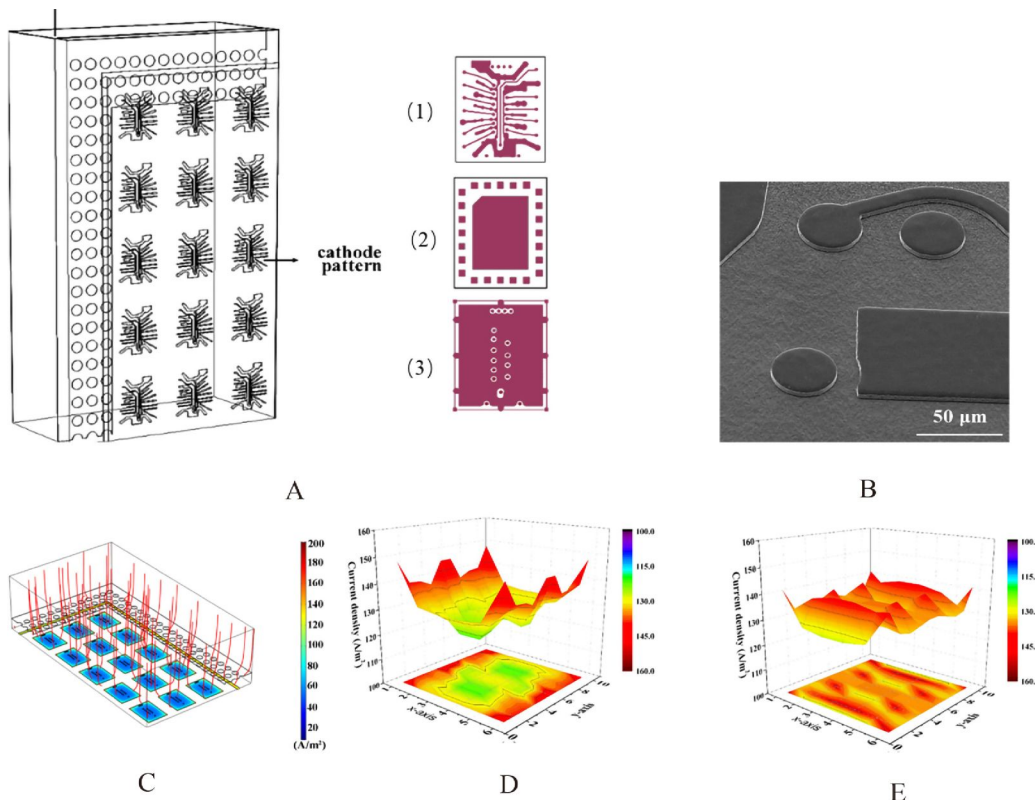


图 7 线宽线距 15 μm/15 μm 封装基板拼板的 1/4 示意图(A)(覆铜面积占比(1)20%,(2)50%,(3)80%),优化条件后生产的精细线路图形显微照片(B),电流密度分布模型(C),优化条件前镀层厚度分布和投影图(D),优化条件后镀层厚度分布和投影图(E)^[24](网络版彩图)

Figure 7 (A) 1/4 panel of packaging substrate with 15 μm/15 μm fine line width and line space (Copper area (1)20%, (2)50%, (3)80%), (B) micrograph of fine line pattern produced under the optimized conditions, (C) current density distribution model, plating thickness distribution and its projection map before (D) and after (E) the parameters being optimized^[24] (color on line)

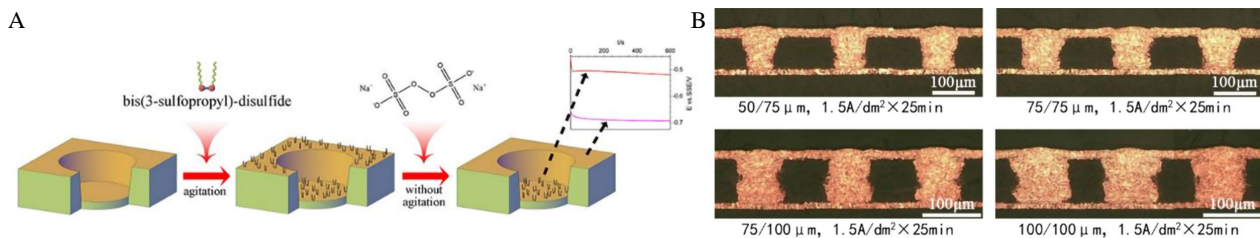


图 8 光亮剂预吸附后选择性去除形成浓度差异的快速微孔填充方法示意图(A),该方法填充不同厚径比盲孔效果金相切片显微照片(B)^[5,25](网络版彩图)

Figure 8 (A) Schematic diagram illustrating a fast via filling method of selective removal of accelerators after pre-adsorption to form adsorption concentration difference, (B) the micrographs showing cross-sections of via filling of various vias^[5,25] (color on line)

我们开发出 SPS+EO/PO 预吸附技术,原理如图 9 所示^[26]。以硅片上宽 25 μm、深 115 μm(1:4.6)沟槽图形为例进行填充实验验证,通过预吸附技术能够将填充时间从 80 min 缩短为 50 min,并显著降低面铜厚度和轮廓度,还减少了铜沉积中的空洞缺陷(void)。

4 新添加剂的研发

4.1 含氮杂环系列整平剂

含氮低聚物整平剂是当前商业配方中的核心成分,受到 Atotech、Dupond 等国际公司的重点关注^[9, 27, 28]。我们研究了不同含 N 杂环官能团被 1,4-丁二醇二缩水甘油醚链接的低聚物的电化学特性。

由图 10 可以看到,聚 1-乙烷基咪唑 1,4-丁二醇二缩水甘油醚(poly(1-vinyl imidazole co 1,4-butenediol diglycidyl ether), VIBDGE) 在 100 和 1500 r·min⁻¹ 转速下 $\Delta\eta$ 和 ΔE_r 分别达到 82 mV 和 30 mV。电化学研究还确认其在不含 SPS 的镀液中也可表现出较强的极化能力,铜电沉积过程中 VIB-

DGE 与 SPS、PEG 间都存在动力学控制的竞争吸附,且其极化程度与 Cl⁻浓度在一定范围正相关^[13]。将 PEG-SPS-VIBDGE 组成的添加剂体系优化为配方“药水”,可以将通孔的 TP 由 46.38% 提高到 90.00%。

改变含 N 杂环的种类,将咪唑、吡啶、吡唑、咪唑和吡咯五种氮杂环化合物分别与 1,4-丁二醇二缩水甘油醚共聚得到标记为 L1-L5 的五种不同的低聚物,GM 实验发现 L1(咪唑)和 L2(吡啶)具有最强的极化能力,而 L5(吡咯)则没有极化能力。五种整平剂分子吸附特性的分子动力学和量子化学参数的计算表明,L1 和 L2 HOMO 与 LUMO 能量差最小,而 L5 则很高(图 11(A));另外发现 L3(吡唑)具有最高的表面静电势(ESP),使其在高电流密度的情况下所具有的整平性能最好。这些结论能够被图 11(B)中通孔电镀实验验证,在 2 A·dm⁻² 时,L1 和 L2 加入后可将通孔 TP 由 57.62% 分别提高至 83.82% 和 86.87%。但在电流密度提高到 3

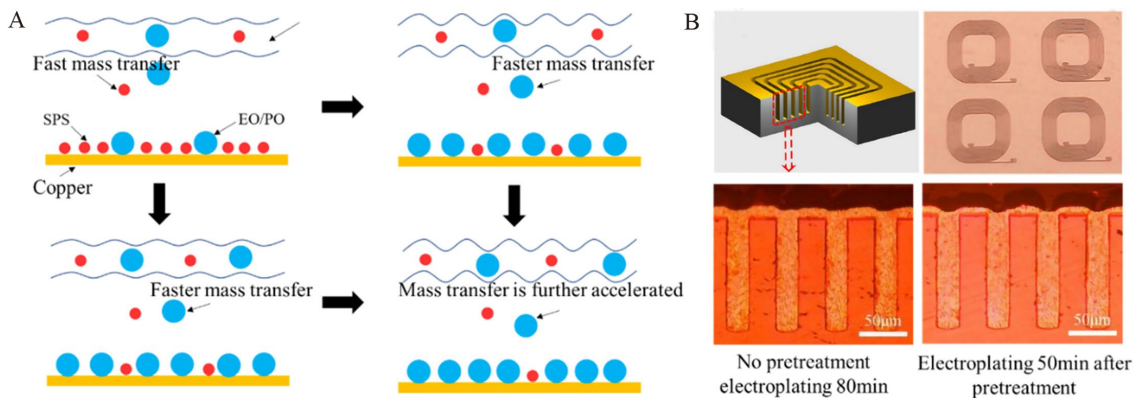


图 9 SPS+EO/PO 预吸附技术原理图(A)和实际填充高深宽比沟槽的效果(B)^[26](网络版彩图)

Figure 9 (A) Schematic diagram of SPS+EO/PO pre-adsorption method and (B) super filling in high aspect ratio trenches^[26] (color on line)

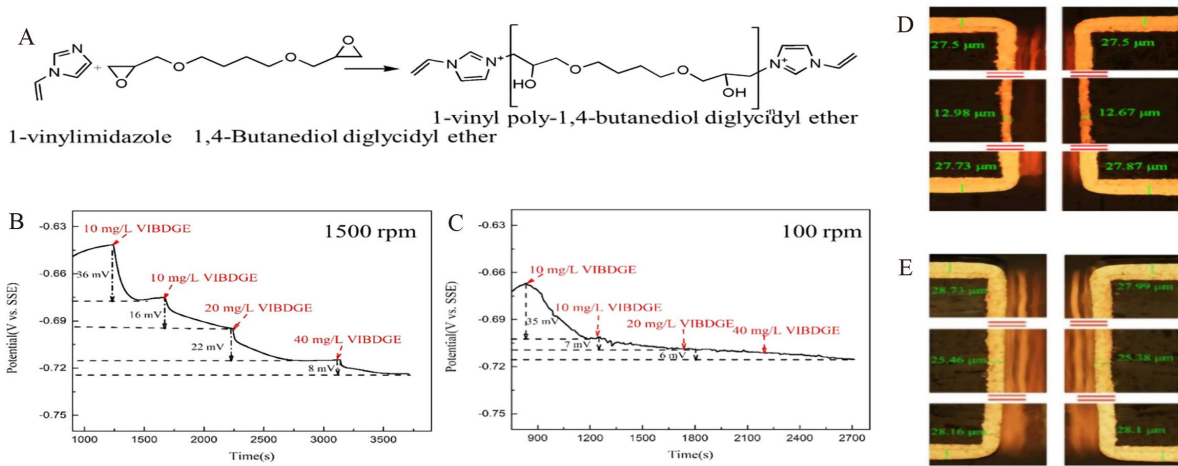


图 10 聚 1-乙烯基咪唑 1,4-丁二醇二缩水甘油醚结构和化学反应式(A),分别在 1500 r·min⁻¹(B)和 100 r·min⁻¹(C)对流条件下的 GM 实验图,分别在不含(D)和含有 10 mg·L⁻¹ VIBDGE(E)镀液中获得通孔切片显微图^[13,21](网络版彩图)

Figure 10 (A) Molecular structure and chemical reaction formula of poly-1-vinylimidazole co 1,4-butanediol diglycidyl ether, the experimental details of galvanostatic injection with RDE rotating speed of 1500 r·min⁻¹ (B) and 100 r·min⁻¹ (C). Cross-sections of through holes obtained by electroplating in a plating solution not containing VIBDGE (D) and containing 10 mg·L⁻¹ VIBDGE (E)^[13,21]. (color on line)

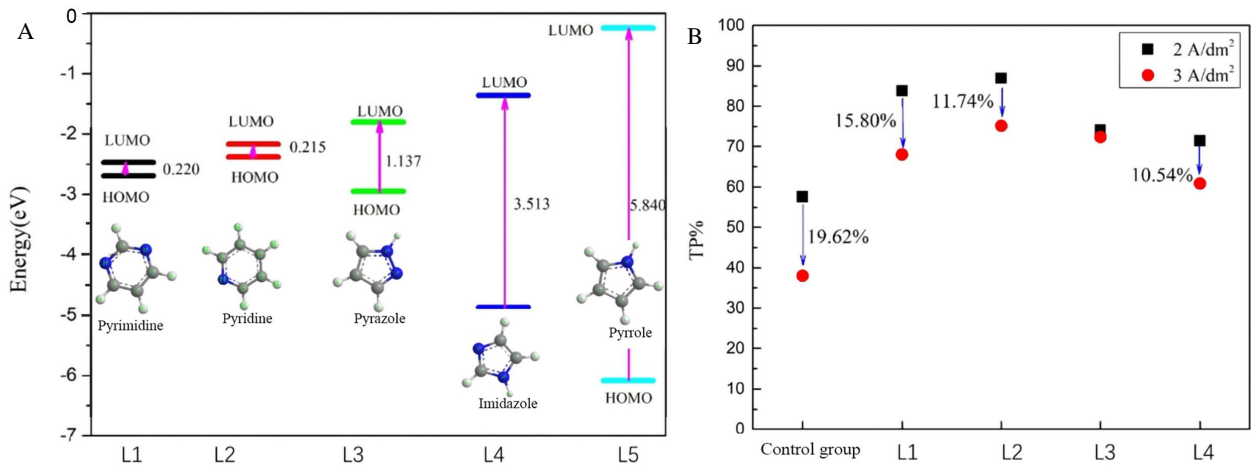


图 11 五种不同含 N 杂环整平剂的分子轨道能量图(A),不同电流密度下合成添加剂的电镀效果(B)^[21](网络版彩图)

Figure 11 (A) Molecular orbital energy diagrams of five N-containing heterocyclic levelers, and (B) electroplating effects of synthetic additives at different current densities^[21] (color on line)

A·dm⁻²时 L3 的整平性能受影响最小,可使通孔 TP 由 38%提高至 72.37%。

4.2 氧化还原型添加剂

利用微纳孔结构内外的传质差异还可以在镀液配方中引入新功能的添加剂组分。以 Fe³⁺/Fe²⁺ 氧化还原电对为例,Fe³⁺/Fe²⁺ 标准电极电势为 0.771 V,较 Cu²⁺/Cu 的 0.342 V 更正,Fe³⁺ 先于 Cu²⁺ 在阴极还原(图 12(A)),控制 Fe³⁺ 浓度使其在电镀过

程中的还原反应速率受传质控制,这样能够通过降低表面铜沉积的电流效率来提高镀液的均镀能力。当采用不溶性阳极时 Fe²⁺ 能够在阳极重新被氧化为 Fe³⁺,Fe³⁺/Fe²⁺ 能在阴阳极间循环往复作用而不消耗^[29]。

Atotech 对 Fe³⁺/Fe²⁺ 在电镀铜中的应用进行了专利保护和推广,但 Fe³⁺ 对 Cu 的高腐蚀性使得实际应用中的管控非常严格和复杂^[9,28,30]。我们

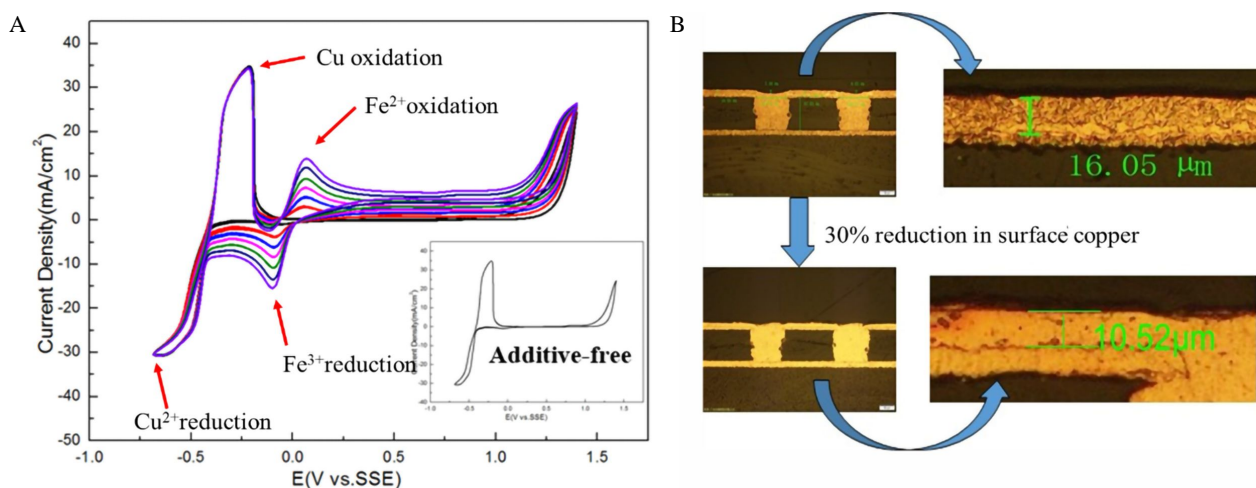


图 12 含有 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 的酸铜溶液 CV 曲线(A), 醌/氢醌氧化还原型添加剂降低电镀铜填充孔面铜厚度的切片显微图(B)^[21,29](网络版彩图)

Figure 12 (A) CV curve of acid copper solution containing $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ and (B) cross-section comparison of electrolyte with and without quinone/hydroquinone redox additive^[21,29] (color on line)

开发出一系列基于醌/氢醌的有机氧化还原型添加剂具有减薄效率高、不蚀刻铜等优势,如图 12(B)所示能够将盲孔填充的面铜厚度降低 30% 以上,已经在工业上得到了较好的应用。

5 电镀铜技术发展展望

随着电子设备更加高功能化和小型化,印制电路板也需要向更高的密度、精度和更小的几何尺寸演进。特别是第五代移动通信(5G)技术的普及和发展,对现有互连线路电镀技术提出了非常大的挑战:

(1)未来的互连线路铜沉积需要更加平坦化的孔、线共镀技术,并进一步降低添加剂在铜镀层中的共沉积量。

(2)在不同的孔、线电沉积铜时,需要确保沉积的铜与介质层拥有更好的结合力,以保证互连线路拥有更小的界面电阻和更好的信号传输能力。

(3)电镀过程中能够调控铜结晶颗粒大小、取向等,以达到进一步提升信号传输能力、延展性和抗拉强度等物理性能的目的。

(4)镀液体系能够适应更高施镀电流、拥有更高的铜填充效率(产能),能够以更少的铜耗用量和电镀时间达成各种孔的金属沉积填充。

为克服上述挑战,电镀铜技术将向更精细化方向发展以满足厚度、特征类型和尺寸等差异性越来越大的电子电路制造的需求。当前广泛应用的三组分添加剂体系性能几乎接近极限,其施镀

方法也具有较大的局限性。突破现有体系桎梏,探索新镀液体系是电镀铜技术持续发展的方向。

当前,对电镀铜基础研究的深度和广度都还远远不够。随着更高空间和时间分辨的现场电化学谱学方法的发展,我们将更深入了解各添加剂分子在界面传质和吸附的热力学、动力学过程,揭示微纳几何空间限域的界面反应机制。深入分子尺度研究界面吸附和结晶调控作用,厘清添加剂构效关系,能够帮助我们更高效地设计、评估和开发下一代添加剂。

参考文献(References):

- [1] Wang C(王翀). Principle and application of copper electro-deposition[M]/He W(何为), Wang S X(王守绪). Advanced technology of printed circuit and printed electronics (volume 2)(印制电路与印制电子先进技术(下册)). Beijing: Science Press, 2016: 25-61.
- [2] Dou W P(窦维平). Applications of microvia and through-hole filling by copper electroplating[J]. J. Fudan Univ. (Nat. Sci.)(复旦学报(自然科学版)), 2012, 51(2): 131-138+259-260.
- [3] Bai R S(白蓉生). The past, present and future of electroplating copper (Part.1)[J]. Printed Circuit Info.(印制电路资讯), 2003, 6: 7-16.
- [4] Bai R S(白蓉生). The past, present and future of electroplating copper (Part.2)[J]. Printed Circuit Info.(印制电路资讯), 2004, 1: 5-12.

- [5] Zhu K(朱凯). Investigation and application of metal deposition for the electrical interconnection structure of electronic components[D]. University of Electronic Science and Technology(电子科技大学), 2019.
- [6] Bowerman B, Bellemar R. Making sense of plating chemistries[J]. PCB007 Mag., 2020, 11: 22-28.
- [7] West A C. Theory of filling of high-aspect ratio trenches and vias in presence of additives[J]. J. Electrochem. Soc., 2000, 147(1): 227-232.
- [8] Xiao N, Li D Y, Cui G F, Li N, Li Q, Wu G. Adsorption behavior of triblock copolymer suppressors during the copper electrodeposition[J]. Electrochim. Acta, 2014, 116: 284-291.
- [9] Schultz Z D, Feng Z V, Biggin M E, Gewirth A A. Vibrational spectroscopic and mass spectrometric studies of the interaction of bis(3-sulfopropyl)-disulfide with Cu surfaces [J]. J. Electrochem. Soc., 2015, 153(2): 209-212.
- [10] Wiener F, Morlein F, Ma-Rlein F, Moerlein F. Galvanic plating device for galvanic metal deposition on printed circuit foils, has substrate guiding element which is in conjunction with surface of covering plate of galvanic plating module: American, WO2017071908-A1[P]. 2016-9-30.
- [11] Kanakarajan K. Polyimide based adhesive material useful in dielectric layer comprises polyimide base polymer with specific glass transition temperature and thermal expansion coefficient, and micro fiber reinforcing agent: American, US2007231568-A1[P]. 2016-3-31.
- [12] Moffat T P, Wheeler D, Josell D. Electrodeposition of copper in the SPS-PEG-Cl additive system-I. Kinetic measurements: Influence of SPS[J]. J. Electrochem. Soc., 2004, 151(4): C262-C271.
- [13] Zheng L, He W, Zhu K, Wang C, Wang S X, Hong Y, Chen Y M, Zhou G Y, Miao H, Zhou J Q. Investigation of poly(1-vinyl imidazole co 1, 4-butanediol diglycidyl ether) as a leveler for copper electroplating of through-hole[J]. Electrochim. Acta, 2018, 283: 560-567.
- [14] Dow W P, Huang H S, Yen M Y, Huang H C. Influence of convection-dependent adsorption of additives on microvia filling by copper electroplating[J]. J. Electrochem. Soc., 2005, 152(6): C425-C434.
- [15] Ji L X, Wang C, Wang S X, Zhu K, He W, Xiao D J. Multi-physics coupling aid uniformity improvement in pattern plating[J]. Circuit World, 2016, 42(2): 69-76.
- [16] Ji L X, Wang S X, Wang C, Chen G Q, Chen Y M, He W, Tan Z. Improved uniformity of conformal through-hole copper electrodeposition by revision of plating cell configuration[J]. J. Electrochem Soc., 2015, 162(12): D575-D583.
- [17] Ji L X, Wang C, Wang S X, He W, Xiao D J. An electrochemical model for prediction of microvia filling process [J]. Trans. Inst. of Metal Finis., 2016, 94(1): 49-56.
- [18] Paunovic M, Schlesinger M. Fundamentals of electrochemical deposition, 2nd edition[M]. New Jersey: John Wiley & Sons Inc, 2006: 249-270.
- [19] Ji L X(冀林仙). Investigation of copper electrodeposition for printed-circuit interconnection based on multiphysics coupling method[D]. University of Electronic Science and Technology(电子科技大学), 2016.
- [20] Xiang J, Wang S X, Li J, He W, Wang C, Chen Y M, Zhang H W, Hua M, Zhou J Q, Jin X F. Electrochemical factors of levelers on plating uniformity of through-holes: simulation and experiments[J]. J. Electrochem. Soc., 2018, 165(9): E359-E365.
- [21] Zheng L(郑莉). Investigation on electrochemical performance and tuning property of the organic-additive-system for copper electrodeposition[D]. University of Electronic Science and Technology(电子科技大学), 2020.
- [22] Xiang J(向静). Mechanism and application of copper electrodeposition for the interconnection structures in package substrate[D]. University of Electronic Science and Technology of China(电子科技大学), 2018.
- [23] Lai Z Q, Wang S X, Wang C, Hong Y, Chen Y M, Zhang H W, Zhou G Y, He W, Ai K H, Peng Y Q. Computational analysis and experimental evidence of two typical levelers for acid copper electroplating[J]. Electrochim. Acta, 2018, 273: 318-326.
- [24] Xiang J, Chen Y M, Wang S X, Wang C, He W, Zhang H W. Improvement of plating uniformity for copper patterns of ic substrate with multi-physics coupling simulation[J]. Circuit World, 2018, 44(3): 150-160.
- [25] Zhu K, Wang C, Wang S X, Chen Y M, Zhou G Y, Hong Y, He W, Zhou J Q, Miao H, Wen Z S. Communication-localized accelerator pre-adsorption to speed up copper electroplating microvia filling[J]. J. Electrochem. Soc., 2019, 166(10): D467-D469.
- [26] Zhu K, Wang C, Wang J Z, Hong Y, Chen Y M, He W, Zhou J Q, Miao H, Chen Q G. Convection-dependent competitive adsorption between SPS and EO/PO on copper surface for accelerating trench filling[J]. J. Electrochem. Soc., 2019, 166(4): D93-D98.
- [27] Brunner H, Kohlmann L, Witczak A, Mann O. New imidazolyl urea polymer comprising polymeric building block used in metal or metal alloy plating bath used for depositing metal or metal alloy onto substrate e.G. Printed circuit boards: American, WO2017036816-A1[P]. 2016-8-19.

- [28] Kanakarajan K. Polyimide adhesive composition for, e.G. Chip on lead package, contains polyimide base polymer synthesized by contacting aromatic dianhydride with diamine component comprising aliphatic diamine and aromatic diamine: American, US2006068211-A1[P]. 2006-3-30.
- [29] Chen G Q(陈国琴). Behavior research on copper electrodeposition in solution threading through hole for PCB [D]. University of Electronic Science and Technology(电子科技大学), 2016.
- [30] Baron D T, Lamprecht S, Massey R. Method for manufacturing of e.G. Conductor line used in printed circuit board, involves filling openings with filling material selected from group consisting of metals, metal alloys and optically transparent materials: American, WO2016180944-A1[P]. 2016-5-12.

Research and Application of Copper Electroplating in Interconnection of Printed Circuit Board

Chong Wang^{1*}, Chuan Peng¹, Jing Xiang^{1,2}, Yuan-Ming Chen^{1,3},
Wei He^{1,3*}, Xin-Hong Su³, Yu-Yao Luo³

(1. School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, Sichuan, China; 2. Engineering Research Center of New Energy Storage Devices and Application, Chongqing University of Art and Science, Chongqing 402160, China; 3. Zhuhai Founder Tech. Hi-Density Electronic Co., Ltd. & Zhuhai Founder Tech. Multilayer Circuit Board Co., Ltd., Zhuhai 519175, Guangdong, China)

Abstract: Copper electroplating is the key technology for manufacturing of integrated circuit, packaging substrate, printed circuit board, and other electronic interconnection components. However, the electrochemistry and mechanism of deposition growth have not been fully elucidated, and the development of additives and bath maintenance are inseparable from a large number of experiments. This article reviews recent fundamental research and application progress in copper electroplating for printed circuit board industry, and these works are mainly dedicated by the research group of Printed Circuit and Printed Electronics from University of Electronic Science and Technology of China. First of all, a brief history of copper plating in printed circuit board is given. Then, modeling and simulation studies are introduced. A multi-physics coupling model is built on the basis of an electroplating bath, and an additive related parameter is introduced into the model to connect the convection intensity and the voltammetric response of the electrolyte. Base on tertiary current distribution, a relational model with the growth process of cathode surface related to micro-scale hole structure, plating current, convection intensity, additives etc., is obtained. Some applications using the above model are presented successively. By simplifying this model, a fast electrochemical evaluation method is developed to screen leveler candidates. Two dependent indicators, polarization overpotential of leveler injection ($\Delta\eta$) and deposition potential difference with low and high convection (ΔE_r), are introduced, and the chemical having both high $\Delta\eta$ and ΔE_r may be an appropriate leveler. Fix the parameters of plating conditions and set TP as the index, the additive related parameter, size and structure of micro-scale hole are varied. It is feasible for a specific copper electroplating application couple to an appropriate additives' pack. Then, a multi-physics modeling helping to optimize plating parameters of fine circuit pattern plating to meet the requirement of high thickness uniformity over the whole board has been demonstrated. Secondly, the mechanism of competitive adsorption of the organic additives has been discussed from the electrochemical results. The adsorption amount of the accelerator is independent of solution convection, but it shows dependency on the suppressor, and the adsorption strength of the accelerator is weaker than that of the suppressor. From that, a fast via-filling process is developed. Molecules of accelerator are selectively replaced from board surface but remained on via bottom by a mass-transport controlled pre-dip step of oxidant or suppressor, and the plating time of via filling is significantly shortened. Thirdly, the structure-electrochemistry relationship of series nitrogen heterocyclic oligomers is studied, and applications of the levelers and redox additive are discussed. Finally, a prospect on the research and application of copper electroplating has been made.

Key words: copper electroplating; electronic interconnection; super-filling; multi-physics coupling; organic additives; competitive adsorption