

2022-06-28

Introduction of Development and Application Technology of Organic Additives for Acid Copper Electroplating

Hao-Bin Zou

Chao-Li Tan

Wei Xiong

Dao-Lin Xi

Bin-Yun Liu

3. Guangdong Guanghua Sci-Tech Co., Ltd., Shantou, Guangdong 515021, China; beston@ghitech.com

Recommended Citation

Hao-Bin Zou, Chao-Li Tan, Wei Xiong, Dao-Lin Xi, Bin-Yun Liu. Introduction of Development and Application Technology of Organic Additives for Acid Copper Electroplating[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2022 , 28(6): 2104531.

DOI: 10.13208/j.electrochem.210453

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol28/iss6/2>

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.

酸性镀铜添加剂开发及应用技术

邹浩斌¹, 谭超力¹, 熊伟¹, 席道林², 刘彬云^{3*}

(1. 光华科学技术研究院(广东)有限公司, 广东广州 510288; 2. 广东东硕科技有限公司, 广东广州 510288;

3. 广东光华科技股份有限公司, 广东汕头 515021)

摘要: 酸性镀铜是积层法多层板制造工艺中的关键技术, 是实现基板内部任意层间互连与高密度互连的重要技术方法。本文介绍了酸性镀铜添加剂的主要研究重点、场景化电镀技术开发以及相关应用技术研究, 主要使用计时电位法与线性扫描伏安法研究了不同结构类型整平剂在铜电沉积过程中的电流-电压关系曲线, 用于定性判断添加剂的吸、脱附情况及阴极极化能力, 结合凝胶色谱技术研究自主合成聚合物包括整平剂与抑制剂的分子量与分布系数, 并概括了已经成熟商品化的不同场景下的填孔电镀技术类型及其优势, 同时针对填孔电镀工艺中常见的应用技术的问题进行了简要阐述, 以供业界参考与借鉴。

关键词: 积层法多层板; 酸性镀铜; 填孔; 整平剂; 竞争吸附; 电化学

1 引言

酸性硫酸铜电镀技术是广泛应用于印制线路板 (printed circuit board, PCB)、封装基板 (IC substrate, ICS) 以及集成电路^[1,2] (integrated circuit, IC) 等电子电路制造领域的核心工艺技术, 拥有出色的加工能力、生产效率以及制程兼容性。另外, 电沉积铜镀层具备卓越的导热与导电性能, 酸性硫酸铜电镀技术已成为电子电路制造领域中能够实现微纳尺寸电路网络加工和电子互连的广泛使用的技术方案。

近年来, 随着移动互联网终端设备的广泛应用, 使电子电路制造向高密度化方向发展, 积层法多层板 (build up multilayer PCB, BUM-PCB) 制造工艺是实现基板内部高密度互连 (high density interconnect, HDI) 的成熟技术方案, BUM-PCB 关键技术包括积层介质材料、微孔的成孔以及微孔金属化技术。微孔金属化技术包含两个工艺过程: 孔导通工艺, 一般由化学镀铜 (electroless copper plating)、碳材料或者选择性有机导电膜 (SOC)

构成种子层或导电层; 孔电镀工艺, 包括保形电镀 (conformal plating) 与填充电镀 (via-filling plating)。其中填孔电镀工艺特点是可以获得平坦的积层基板表面, 有利于在积层基板表面上设计叠孔 (stacked via) 和盘上孔 (via on pad), 并实现任意层之间的电气互连, 大大降低传统 PCB 制造工艺中通孔设计的使用频率, 提升基板内部连接点密度与布线密度^[3], 完全填满的微孔更有利于改善积层内部的导热性能、导电性能以及机械加工性能。由于填孔电镀技术的先进性深刻影响着 BUM-PCB 制造工艺的制程能力、成本与效率, 因而欧美日外资企业如美国的陶氏化学 (DOW)、安美特科技 (ATO)、日本的 JCU 株式会社以及德国的施洛特 (Schlötter) 等针对填孔电镀添加剂及其应用技术进行广泛且深入研究, 在国内布局大量添加剂相关专利, 而且根据酸性镀铜工艺的各应用场景均有对应的商品化添加剂, 尤其在高端的封装基板与集成电路制造领域, 外资企业基本上处于垄断地位。

Cite as: Zou H B, Tan C L, Xiong W, Xi D L, Liu B Y. Introduction of development and application technology of organic additives for acid copper electroplating. *J. Electrochem.*, 2022, 28(6): 2104531.

目前,普遍认可的填孔机理模型可分为由窦唯平教授提出的“对流依赖吸附模型”(convection-dependent adsorption model, CDA model)^[4],描述由于微孔内部与外部的对流条件差异导致添加剂发生差异吸附并最终实现盲孔填充过程;还有由 T. P. Moffat 教授提出的“孔内曲率提升加速剂覆盖模型”(curvature enhanced accelerator coverage model, CEAC model)^[5],描述由于孔内表面积减少提升光亮剂吸附覆盖密度并最终实现盲孔填充过程。根据法拉第电解定律,要实现微孔完全填满,本质上是要实现阴极电流选择性分布,使微孔内部的沉积电流密度更大,而微孔外部的沉积电流密度更小,从而达到选择性电镀填充的目的。酸性镀铜添加剂一般由三种类型的有机物组成,分别是光亮剂(或加速剂),如连二硫丙烷磺酸钠(SPS)或巯基丙烷磺酸钠(MPS)^[6],具有细化晶粒、去极化与加速沉积的作用;抑制剂(或润湿剂),如非离子表面活性剂^[7],聚乙二醇(PEG)^[8]和环氧乙烷环氧丙烷嵌段共聚物(EOPO)^[9],具有提高极化、细化晶粒的作用;整平剂,如含氮有机物与环氧化合物的聚合物^[10,11],具有对流依赖吸附特性,提高极化以及重整阴极表面电流分布的作用,目前该类整平剂也是酸铜电镀技术中研究范围最广的添加剂。除了有机添加剂外,镀铜基础液(virgin make-up solution, VMS)组分硫酸、硫酸铜以及氯离子浓度都会明显影响着微孔的填充性能,另外填孔电镀的工艺参数,如镀液温度、喷流强度以及电流密度等,都需要与添加剂协同搭配方能发挥出最优秀的电镀性能,满足工艺加工的要求。

2 酸性镀铜添加剂开发

2.1 电化学研究

酸性镀铜过程涉及流体传质、添加剂界面吸附以及电结晶等复杂的物理与化学行为,而影响电镀性能的关键因素是有机添加剂在阴极界面发生吸附后对铜离子沉积过程动力学所产生的影响。根据 Butler-Volmer 电极动力学模型可知,电极反应过电位 η 与电流 i 关系可由式(1)^[12]描述,反应物种的过电位 η 可由式(2)定义。

$$i = i_0 \left[\frac{C_0(0,t)}{C_0^*} e^{-\alpha F \eta} - \frac{C_R(0,t)}{C_R^*} e^{(1-\alpha) F \eta} \right] \quad (1)$$

$$\eta = \phi_M - \phi_s - E_{eq} \quad (2)$$

式中, i_0 为交换电流密度, a 为电荷转移传递系数, F 为法拉第常数, $C_0(0,t)$ 和 $C_R(0,t)$ 分别是氧

化物与还原物在电极表面上浓度, C_0^* 和 C_R^* 分别是氧化物与还原物在溶液体相中浓度, η 为电极反应过电位, ϕ_M 为电极侧内电势, ϕ_s 为溶液侧内电势, E_{eq} 为电极反应平衡电势。

在电镀过程中, η 的组成包括电极反应活化过电位 η_a , 由添加剂在界面上吸附效果决定和浓差极化过电位 η_c , 由主盐离子传质速率受限程度决定;另外,镀液的欧姆电阻造成的欧姆极化 η_r 也影响着电流分布,由镀液的电导率决定。在普通填孔电镀过程中,盲孔孔深一般不超过 100 μm ,孔内部与外部的镀液欧姆电阻差异相对于传荷电阻和传质电阻来说是可以忽略不计。

电化学实验中常采用旋转圆盘电极(rotating disk electrode, RDE)体系和计时电位法(chronopotentiometry, CP)来研究酸性镀铜添加剂的本征电化学性能,通过恒流沉积过程中加入不同类型的添加剂观察沉积电位变化的响应速率与幅度,根据相应信息定性判断添加剂的竞争吸附情况^[13],为添加剂配方设计提供数据参考。图 1 展示在不同结构类型的整平剂下,铜离子沉积电位随整平剂浓度变化时的 CP 曲线,其中整平剂 X1-X4 随着浓度增加,对铜离子沉积反应表现出不同程度的抑制效果,可用于定性分析不同结构类型整平剂抑制能力的浓度依赖特性。在 2300 s 将 RDE 转速从 1000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 下降至 100 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$,观察传质减弱后整平剂的脱附情况,其中 X4 的沉积电位具有最大的正移幅度,说明其抑制能力具有相对明显的对流依赖特性。而采用线性扫描伏安法(linear sweep voltammetry, LSV)研究添加剂体系在不同过电位下的电流响应特点,可以推断不同结构类型整平剂在不同沉积电位下的吸附情况^[14,15],为不同电镀配方设置合理的施镀电流窗口提供参考,图 2 展示整平剂 L1-L5 搭配相同浓度的光亮剂和抑制剂条件下的 LSV 曲线,其中整平剂 L4 在低电位下表现较强的抑制能力,但在高电位下,较小电位变化量便可引起电流明显增大,该电流响应特点预示着 L4 具有较优的电流分布调控能力。

2.2 凝胶色谱法研究

酸性镀铜过程中,影响电极反应传荷过程的主要是由于有机添加剂在界面上发生吸附改变了铜离子电结晶过程,而有机添加剂的极化/去极化作用主要取决于两个因素,分别是吸附强度与空间位阻^[16]。吸附强度由吸附类型决定,如化学吸附、

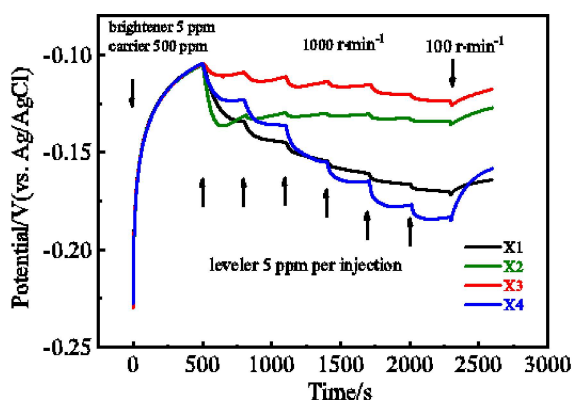


图 1 计时电位法测得不同整平剂浓度对铜离子沉积电位的影响(网络版彩图)

Figure 1 Galvanostatic measurements performed in basic electrolytes containing an accelerator and a carrier with a real-time injection of levelers. $0.96 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.61 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cl}^-$ were in the plating solution. The rotating speed changed from $1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ to $100 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ and current density was $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$. (color on line)

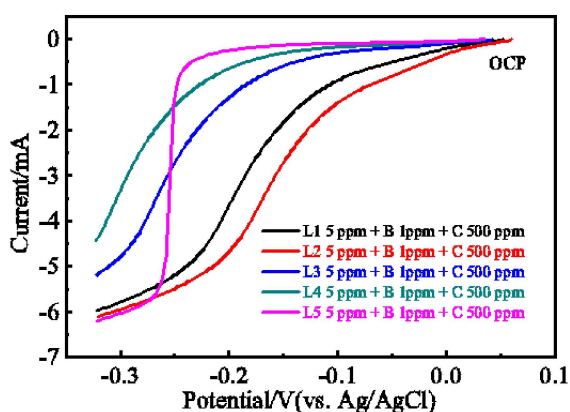


图 2 不同类型整平剂对应铜离子沉积的线性伏安曲线(网络版彩图)

Figure 2 Linear sweeping voltammograms with different levelers. $0.96 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.61 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cl}^-$ were in the plating solution. The rotating speed was fixed at $1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$. (color on line)

物理吸附或者电场下的静电作用等, 另外空间位阻则由添加剂的分子结构决定, 因此有机添加剂的分子量及其分布系数指标对于解释其电化学响应行为显得尤为重要, 特别是抑制剂与整平剂两个组分。

凝胶色谱法, 又称尺寸排阻色谱法, 是根据溶液中聚合物的体积大小进行分离并测定相应分子

量的方法。通过对流动相类型、色谱柱柱型(载体材料、孔体积和孔隙度)的合理选择, 调整流速、温度能够高效地分离聚合物中不同分子量的组分, 并根据标准曲线可以获得目标聚合物的数均分子量 M_n 和重均分子量 M_w , 而聚合物的多分散性可由分布系数 d (polydispersity) 定义如下式(3)所示:

$$d = M_w/M_n \quad (3)$$

图 3 展示不同类型抑制剂的色谱峰与保留时间的关系曲线以及其相应的电化学测试结果, 表 1 展示相应的抑制剂分子量及其分布系数的计算结果。结果显示在相近分子量条件下, PEG 类抑制剂对铜离子沉积过程具有较弱的抑制能力, 而

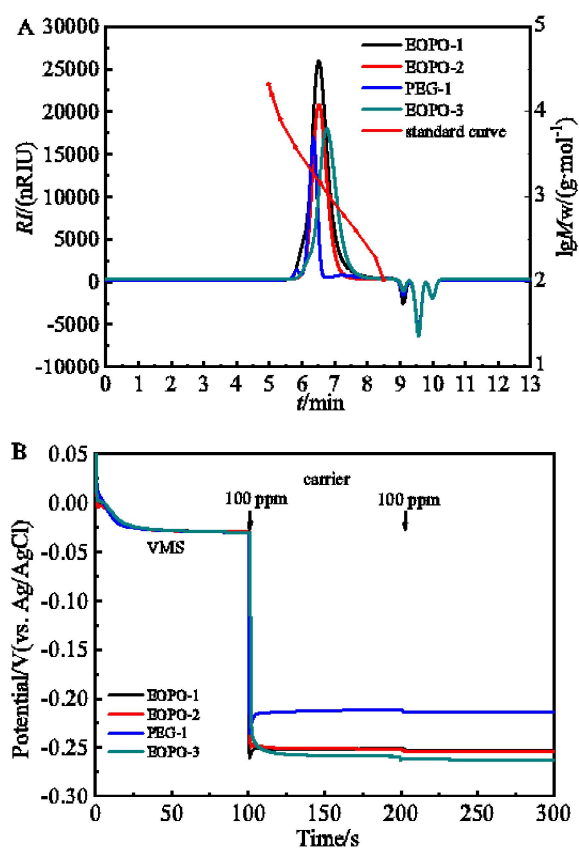


图 3 不同分子量 EOPO 与 PEG 的色谱峰与保留时间的关系曲线 (A), 不同分子量 EOPO 与 PEG 的计时电位测试 (B)。(网络版彩图)

Figure 3 Relation curves between chromatographic peaks and retention time of PEG and EOPO with different molecular weights (A), and chronopotentiometric curves of PEG and EOPO with different molecular weights. $0.96 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $0.61 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cl}^-$ were in the plating solution. The rotating speed was fixed at $1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ and current density was $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ (B). (color on line)

表 1 不同类型 EOPO 与 PEG 的拟合分子量与分布系数计算值

Table 1 Fitting molecular weights for different types of EOPO/PEG and calculated values of *d*

Type	$M_n/(g \cdot mol^{-1})$	$M_w/(g \cdot mol^{-1})$	<i>d</i>
EOPO-1	1260	1476	1.171
EOPO-2	1332	1429	1.037
PEG-1	1761	1801	1.023
EOPO-3	1008	1146	1.137

EOPO 类抑制剂则表现更强的抑制能力^[9],说明非离子型抑制剂对铜离子的阻挡效果更取决于特征官能团的亲水性能,带有疏水官能团的聚醚 EOPO 对铜离子沉积反应具有更强的抑制能力。

2.3 整平剂合成研究

整平剂是商品化电镀添加剂中最为核心的商业机密,归因于其不但能够高效调整阴极表面的电流分布,还深刻影响着镀层结晶的品质与镀液的长期稳定性。针对整平剂的结构设计与合成方法进行大量研究工作,图 4 展示对某体系整平剂的合成研究,主要通过改变链胺上氮原子的间距,以及氧原子数目来调整聚合物的空间位阻,以研究其对电化学性能和电镀性能的影响。

3 酸性镀铜技术及其应用研究

3.1 场景化填孔电镀技术类型

根据不同场景化需求,特别是应对高密度互连板的制造,我们对填孔电镀添加剂进行合理的配方设计与筛选测试,开发出符合工艺要求的不同填孔电镀技术,包括高速填孔技术、超薄面铜填孔技术、高均匀性图形填孔技术,以及通、盲孔共

镀技术和通孔填孔技术。每个填孔电镀技术根据场景化需求对配方性能进行侧重点调校以达到性能目标。

3.1.1 高速填孔技术

高速填孔技术主要满足生产线产能提升需求,采用更高的电流密度完成填孔过程,将总电镀时长从常规的 60 min 缩短至 25 ~ 35 min,使生产线产能翻倍。对于该类技术特点,要求填孔添加剂能够耐受更高的电流密度,从常规的 15 安培/平方英尺 (ASF) 提升至 30 ASF 以上,高沉积速率意味着更强的传荷极化与传质极化,一方面可以通过提升镀液温度来改善主盐传质速率,缓解传质极化问题,另一方面筛选适合的添加剂配方以削弱传荷极化问题。图 5 为高电流密度电镀填充盲孔的效果图。

3.1.2 超薄面铜填孔技术

超薄面铜填孔技术主要满足生产线对铜厚控制有严格的需求,该填孔技术特点在于添加剂具备极其优异的电流分布控制能力,使孔内部与外部的铜沉积速率实现最大化差异,大大提升填孔

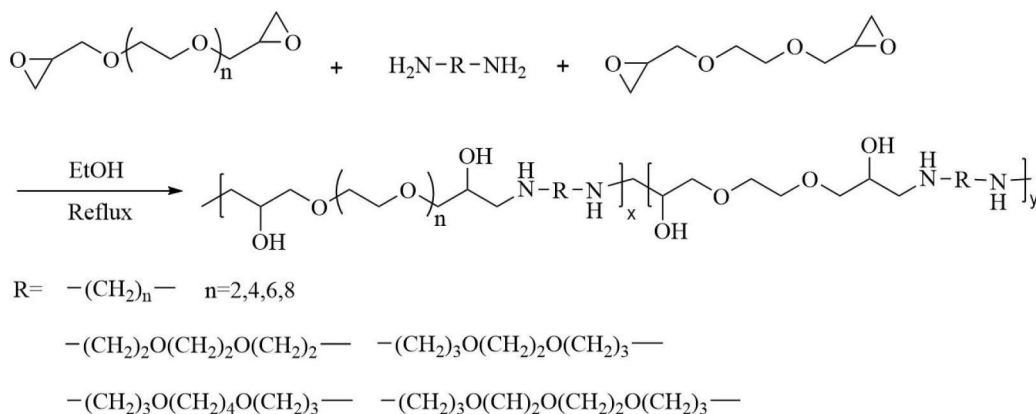


图 4 整平剂分子结构设计以及其聚合反应机理

Figure 4 Molecular structure design of levelers and polymerization reaction mechanism

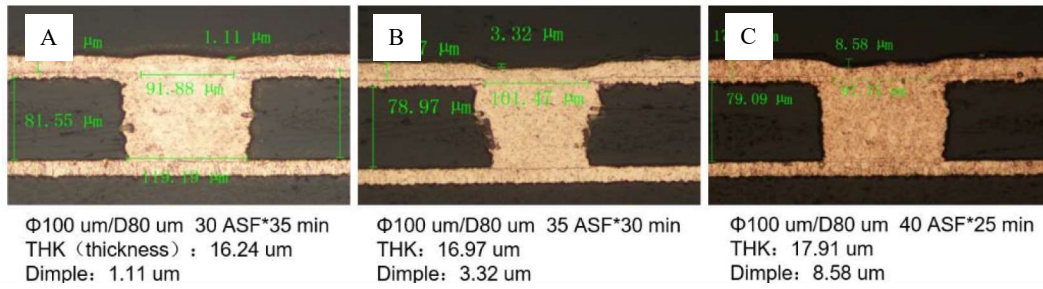


图 5 不同电流密度下盲孔完全填充切片图,30 ASF × 35 min (A),35 ASF × 30 min (B),40 ASF × 25 min (C)。(网络版彩图)
Figure 5 OM images of cross-sections for the vias being completely filled under different current densities, 35 ASF × 35 min (A), 35 ASF × 30 min (B), 40 ASF × 25 min (C). (color on line)

效果与效率, 在输入更小的电量条件下完成对盲孔的完全填充。图 6 为超薄面铜电镀填充盲孔的效果图。

3.1.3 高均匀性图形填孔技术

高均匀性图形填孔技术主要满足生产线对图形线路电镀的同时,对盲孔进行填充。该填孔技术

特点在完成盲孔填满的基础上还能够保证不同图形线路区域具有一致性的镀层厚度。要求添加剂在不同图形区域能够产生一致性吸附, 避免因为极化差异造成的明显沉积速率差异, 减小整个板件镀层厚度的极差。图 7 为图形填孔的盲孔填充与线路轮廓效果图。

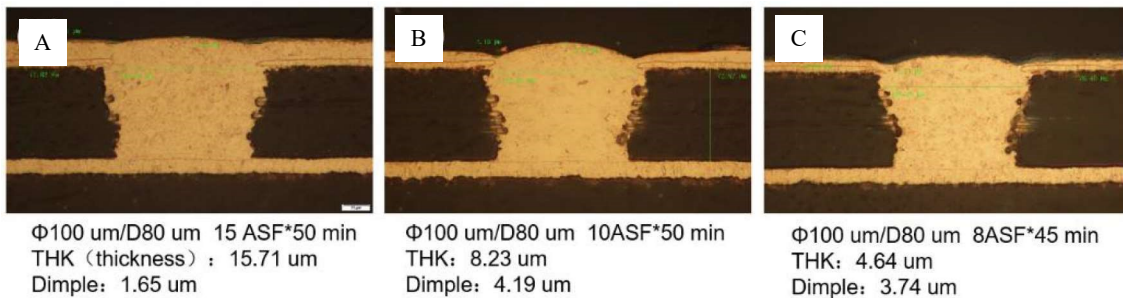


图 6 控制电量优化镀层厚度的盲孔切片图,15 ASF × 50 min (A),10 ASF × 50 min (B),8 ASF × 45 min (C)。(网络版彩图)
Figure 6 OM images of cross-sections for the completely filled vias with thinner copper thickness by decreasing current density, 15 ASF × 50 min (A), 10 ASF × 50 min (B), 8 ASF × 45 min (C). (color on line)

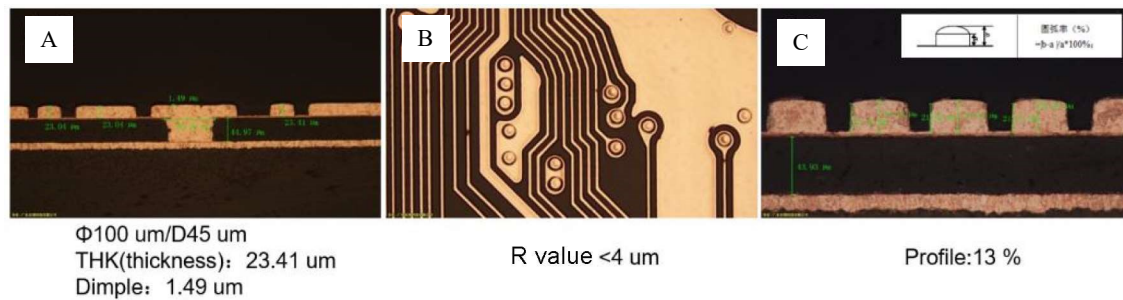


图 7 盲孔与图形线路同时电镀加工切片图,完全填满的盲孔(A),平整的图形线路外观形貌(B),线路轮廓剖面图(C)。(网络版彩图)
Figure 7 OM images of cross-sections for the filled via and pattern line, the completely filled via (A), the flattened appearance of pattern line (B), the profile of pattern line (C). (color on line)

3.1.4 通、盲孔共镀技术

通、盲孔共镀技术主要满足生产线上通孔与盲孔同时存在时的电镀加工需求,该填孔技术特点是在于完成盲孔填满的基础上还能够保证通孔镀层具有优异的深镀能力与均镀能力,避免出现由于通孔孔口附近强对流条件致使孔口镀层“塌陷”现象^[7]。要求添加剂吸附或者阴极极化能力不能明显受对流状态的影响。图 8 为通、盲孔共镀的盲孔填充与通孔孔口镀厚效果图。

3.1.5 通孔填孔技术

通孔填孔技术主要满足芯板两面导通的要求,该工艺技术相比于传统的通孔保形电镀后采用树脂塞孔工艺来说具有明显优势。目前芯板的通孔制作一般分为机械通孔与激光“X”型通孔,由于不同孔型、孔径、孔深的特点会引起通孔内部的镀液对流状态有明显的变化,因而在电镀工艺上要实现各种尺寸的通孔填孔难度非常大。其中,机械通孔完全填充的技术难题在于电镀过程中通孔内部对流的持续变化会对添加剂的累积吸附产生非常大的干扰。据报道采用脉冲电流方式可以使机械通孔内中部区域优先沉积形成“搭桥”行为^[18],将机械通孔分隔为两个盲孔后再进行常规的盲孔填充电镀以最终实现通孔的完全填充,如图 9^[19]

所示。而镭射“X”型通孔由于具备更窄的孔腰结构特点,不但能够降低通孔内部的镀液对流流速,有利于光亮剂在孔内形成持续性吸附,提高沉积速率,而且窄的孔腰也更容易完成“搭桥”过程。图 10 为镭射“X”型通孔的填充过程示意图。

3.2 工艺参数对填孔性能影响研究

填孔电镀设备参数对填孔电镀添加剂的性能影响很大,主要通过流场与电场两个因素影响电镀填孔效果。根据添加剂的吸附顺序与竞争作用行为特点,合理设置设备喷流流量有利于实现无空洞快速填满微孔,而空洞的形成主要与孔内镀液交换难度较大有关。由于铜离子供应不足造成明显的传质极化,使孔内的沉积速率下降,图 11 展示了孔内形成的空洞。电镀设备的电场分布取决于阴极与阳极的相对位置与空间布局^[20],因此高端的电镀设备可以有效改善设备内部的一次电流分布均匀性,减小镀层厚度的极差,保证镀液填孔性能稳定性,并拥有非常优异的镀层均匀性。

镀铜基础液 VMS 中各无机组分通过与有机添加剂的协同作用^[21]共同影响着电镀填孔效果。提高硫酸铜浓度有利于改善微孔内部的弱对流区域的铜离子供应问题,减小传质极化,从而提升填孔速率;降低硫酸浓度,氢离子浓度下降有利于增强

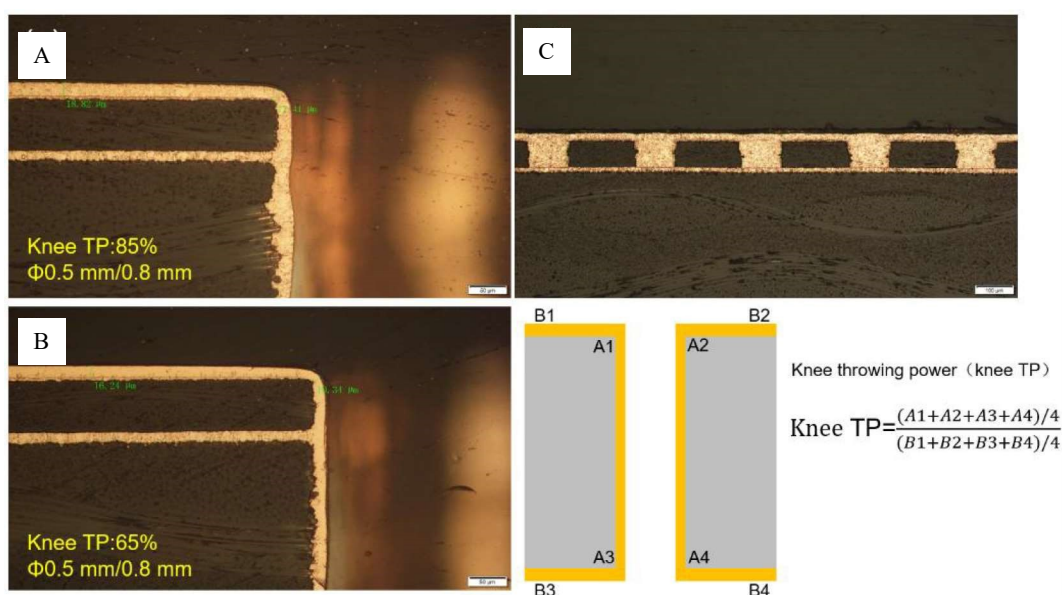


图 8 通孔与盲孔同时电镀加工切片图,孔口铜厚均匀的通孔孔角(A),孔口铜厚不均匀的通孔孔角(B),完全填满的盲孔(C)。(网络版彩图)

Figure 8 OM images of c cross-sections for the through hole and vias electroplated simultaneously, through hole knee with even plating layer (A), through hole knee with uneven plating layer (B), the completely filled vias (C). (color on line)

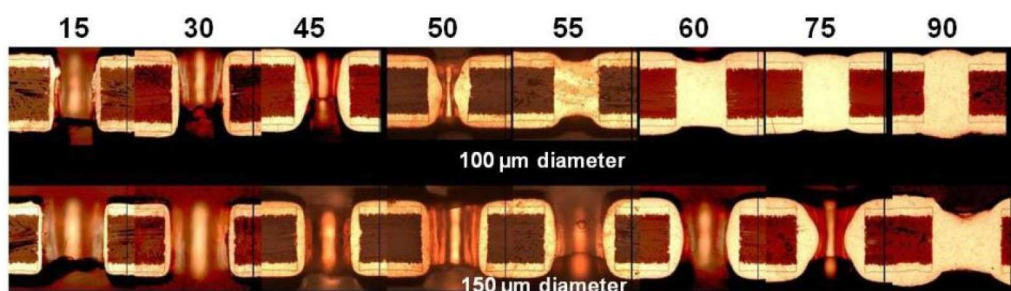


图9 基板厚度为 100 μm 的机械通孔填孔随时间演化过程, 100 μm 孔径填孔过程(顶部)和 150 μm 孔径填孔过程(底部), 电流密度: 15 ASF^[19]。(网络版彩图)

Figure 9 OM images of through hole filling evolution as a function of plating time, 100 μm diameter (top) and 150 μm diameter (bottom) 100 μm thick substrate, current density 15 ASF^[19]. (color on line)

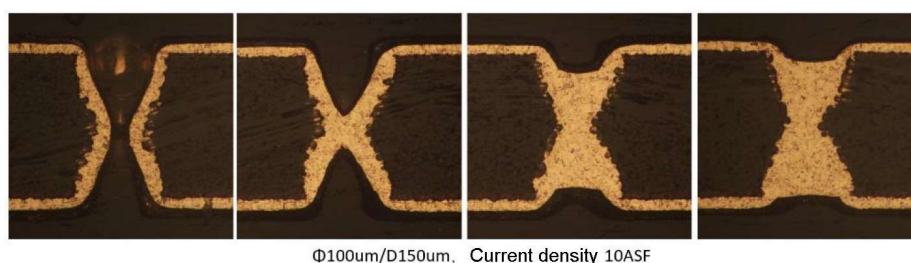


图10 基板厚度为 150 μm 的辐射“X”型通孔填孔随时间演化过程, 100 μm 孔径填孔过程, 电流密度: 10 ASF。(网络版彩图)

Figure 10 OM images of laser “X” shape through hole filling evolution as a function of plating time, current density 10 ASF. (color on line)

整平剂对铜离子沉积的抑制能力, 优化孔内的电流分布, 从而提升填孔速率。图 12 展示不同硫酸浓度下整平剂对铜离子沉积电位的影响, 从图可知, 提高硫酸浓度可以削弱整平剂的抑制能力, 可能是高浓度氢离子的同离子效应, 对带正电荷的整平剂的扩散与分布造成不利影响。氯离子作为特性吸附物种, 能够促进铜离子的沉积与阳极溶解过程, 充当“电荷转移桥梁”角色^[22, 23], 加速铜的价态转换。另外氯离子还能与抑制剂和整平剂发挥协同吸附作用, 增强对铜离子沉积的抑制作用。还有, 氯离子的对流依赖吸附特性显著影响着抑制剂与光亮剂之间的竞争吸附过程^[24]。

3.3 阳极类型对填孔稳定性的影响

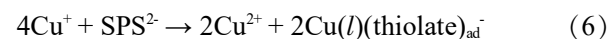
酸性镀铜电镀设备依据成本、制程能力以及保养维护等方面的考虑, 阳极类型可分为可溶性的磷铜阳极和不溶性的钛阳极。可溶性的磷铜阳极属于磷铜合金(磷含量: 0.04% ~ 0.065%), 电镀过程中磷铜阳极溶出铜离子补充阴极上铜离子的消耗以维持镀液中铜离子浓度; 不溶性的钛阳极

的表面包覆有氧化铈/氧化钽涂层, 有利于阳极的析氧反应进行, 降低电极反应过电位, 因而需要额外补加氧化铜以补充阴极上铜离子的消耗以维持镀液中铜离子浓度。

磷铜阳极在使用过程中阳极上基本电极反应^[25]如下所示:



光亮剂, 如 SPS 由于自身二硫键不稳定性特点, 极易与亚铜离子发生氧化还原反应生成相应的光亮剂中间体^[26, 27], 由式(6)表示如下:



该中间体的生成也被视为 SPS 发生去极化作用的关键原因。由于该光亮剂的老化反应在室温条件下属于热力学自发反应, 尽管没有电场作用, SPS 依旧能够与磷铜阳极发生氧化还原反应, 导致槽液中光亮剂中间体的浓度升高, 而且去极化作用太强的中间体并不利于电镀填孔过程的进行, 原因是传荷极化的大幅度降低, 从而导致孔外的沉

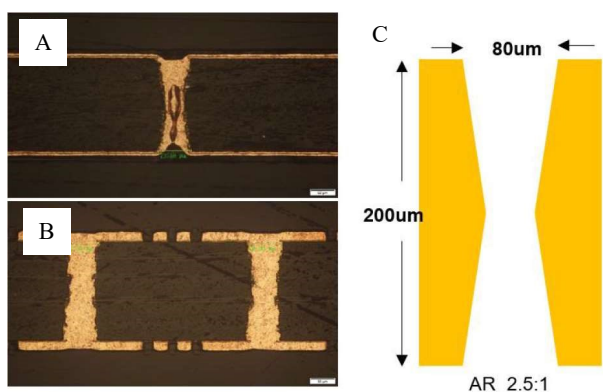


图 11 镭射“X”型通孔填充过程切片图。镀液交换困难致使孔内空洞形成(A),正常镀液交换时孔完全充实(B),镭射“X”型通孔结构示意图(C)。(网络版彩图)

Figure 11 OM images of cross-sections for the laser X shape through hole filling evolution, void formed due to weak convection inside through hole (A), the completely filled X shape through hole due to strong convection (B), illustration of inner constructure of laser X shape through hole (C). (color on line)

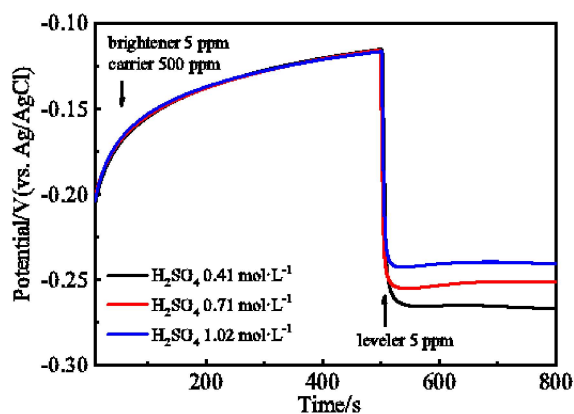


图 12 计时电位法测得不同硫酸浓度下整平剂对铜离子沉积电位的影响(网络版彩图)

Figure 12 Galvanostatic measurements performed in basic electrolytes with different concentrations of sulfuric acid. $0.96 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cl}^-$ were in the plating solution. The rotating speed was fixed at $1000 \text{ r} \cdot \text{min}$ and current density was $2 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$. (color on line)

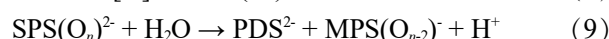
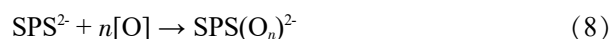
积速率大大提升,总体来看是减缓了孔内的沉积速率。

不溶性钛阳极在使用过程中阳极基本电极反应^[28]如下式(7)所示:



式(8)说明阳极析氧过程会促进 SPS 被逐步氧化,

其氧化产物经由水解并最终转变为 1,3-丙烷基二磺酸钠(PDS),如式(9)^[29]所示,从而导致光亮剂消耗。而不溶性钛阳极的表面贵金属涂层能够明显影响着光亮剂的消耗速率,因此有必要调控贵金属涂层含量与比例来降低电镀过程中光亮剂的消耗速率。另外,在无电场条件下,由于不溶性钛阳极不会与光亮剂发生化学反应,采用该类阳极时镀液具有更稳定的填孔性能^[30]。



3.4 过程监控与槽液老化研究

酸性镀铜电镀液在使用过程中最重要的监控手段是采用循环伏安溶出法(CVS)或循环脉冲伏安溶出法(CPVS),对镀液中的有机添加剂浓度进行定量分析,以保证其浓度处于管控范围内,维持电镀性能稳定性。然而随着电解电量与副产物累积,槽液性能发生老化^[31],有机添加剂的吸附行为特点明显异于新鲜的槽液,导致铜沉积过程中的电位与电流响应发生明显变化,这是导致 CVS 或 CPVS 定量分析镀液中有机添加剂浓度出现偏差的主要原因。如图 13 举例说明抑制剂在老化前后测试曲线与标准曲线的偏离程度。纵横坐标 Q/Q_0 定义为一定浓度抑制剂下沉积电量与空白基础液沉积电量比值,通过标准曲线可以定义校正因子 Z 用于定量评估抑制剂标准液的抑制能力。从图 13

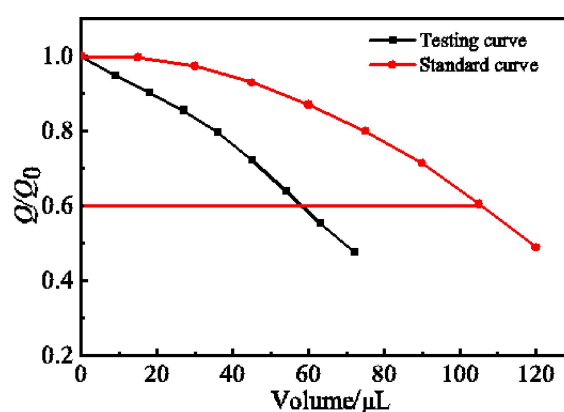


图 13 采用稀释滴定技术的循环伏安溶出法定量分析槽液中抑制剂浓度,分别是标准样品曲线(红线),老化槽液样品曲线(黑线)。(网络版彩图)

Figure 13 Quantitative determination of carrier concentration by dilution titration method based on CVS, the standard curve (the red line) and the testing curve (the black line). (color on line)

可见镀液老化后测试曲线会明显偏离标准曲线, 主要与镀液中的副产物累积有关。

另外, 副产物的绝对含量是评价镀液老化程度以及镀层品质状况的重要指标, 一般采用总有机碳测试(TOC)进行定量分析, 然而该指标并不能完全反映镀液的填孔性能。因为镀液性能只依赖于有机添加剂的竞争吸附作用, 故采用更合理的电化学研究方法去研究镀液在生命周期过程中的性能演化以及判断镀液性能好坏, 依旧是最具潜力的表征手段之一。

4 结论与展望

随着高密度互连技术的发展, 基板电镀向着盲孔填孔、通盲共镀及通孔填镀的方向发展, 对电镀质量提出了更高的要求, 本文总结了近年来在酸性镀铜添加剂的主要研究方法以及相关应用技术研究的过程, 具体阐述了现有技术方法对新型填孔电镀添加剂的研究和应用效果, 同时简要阐述了应用过程中常见的问题。为提升填孔电镀工艺的良率和效率, 重点介绍了高均匀性的填孔电镀加工技术和高速填镀技术, 有利于提升对更精细线路加工的成形能力, 并大大提升生产效率和降低成本, 供业界同仁参考与借鉴。

目前, 填孔电镀添加剂的发展困境主要在于有机添加剂在界面吸附的微观作用机理不清晰, 而且添加剂的老化会大大地增加了对其研究的难度, 另外有机聚合物的结构与电化学、电镀性能之间关系缺乏科学的、系统的研究, 也对开发新型填孔电镀添加剂造成较大的难度。展望未来, 迫切需要开发更多添加剂表征技术, 如色谱、质谱方法研究镀液中副产物结构类型与含量; 原位光谱技术研究添加剂电镀过程中的吸附与脱附行为以及其吸附位点分析等, 只有夯实添加剂对镀层性能影响的基础研究工作, 才能开发出性能更优秀的电镀添加剂。

参考文献(References):

- [1] Xiang J, Wang C, Chen Y M, Wang S X, Hong Y, Zhang H W, Gong L J, He W. Improving wettability of photo-resistant film surface with plasma surface modification for coplanar copper pillar plating of IC substrates[J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2017, 411: 82-90.
- [2] Chen Y M, He W, Chen X M, Wang C, Tao Z H, Wang S X, Zhou G Y, Moshrefi-Torbati M. Plating uniformity of bottom-up copper pillars and patterns for IC substrates with additive-assisted electrodeposition[J]. *Electrochim. Acta*, 2014, 120: 293-301.
- [3] Moffat T P, Josell D. Electrochemical processing of interconnects[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, 160(12): Y7-Y10.
- [4] Dou W P, Yen M Y, Liao S Z, Chiu Y D, Huang H C. Filling mechanism in microvia metallization by copper electroplating[J]. *Electrochim. Acta*, 2008, 53: 8228-8237.
- [5] Moffat T P, Wheeler D, Kim S K, Josell D. Curvature enhanced adsorbate coverage model for electrodeposition[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153(2): C127-C132.
- [6] Yang S D, Thacker Z, Allison E, Bennett M, Cole N, Pinnero P J. Electrodeposition of copper for three-dimensional metamaterial fabrication[J]. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, 9(46): 40921-40929.
- [7] Mendez J, Akolkar R, Landau U. Polyether suppressors enabling copper metallization of high aspect ratio interconnects[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, 156(11): D474-D479.
- [8] Yang H, Krause R, Scheunert C, Liske R, Uhlig B, Preusse A, Dianat A, Bobeth M, Cuniberti G. Copper electroplating with polyethylene glycol: Part II. experimental analysis and determination of model parameters[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2018, 165(2): D13-D22.
- [9] Gallaway J W, West A C. PEG, PPG, and their triblock copolymers as suppressors in copper electroplating[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2008, 155(10): D632-D639.
- [10] Lee M H, Lee Y, Oh J H, Kim Y G, Cho S K, Kim J J. Microvia filling with copper electroplated with quaternary ammonium-based leveler: the evaluation of convection-dependent adsorption behavior of the leveler[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2017, 164(14): D1051-D1055.
- [11] 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.
- [12] Braun T M, John J, Jayaraju N, Josell D, Moffat T P. Simulating the influence of supporting electrolyte concentration on copper electrodeposition in microvias[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2022, 169(1): 012502.
- [13] Huang S M, Liu C W, Dou W P. Effect of convection-dependent adsorption of additives on microvia filling in an acidic copper plating solution[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2012, 159(3): D135-D141.
- [14] Walker M L, Richter L J, Moffat T P. Potential dependence of competitive adsorption of PEG, Cl⁻, and SPS/MPS on Cu[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154(5): D277-D282.
- [15] Cao H Y, Hang T, Ling H Q, Gao L M, Li M. Linear sweep voltammetric study on the copper electrodeposition of through-silicon-vias[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2014, 161

- (6): D349-D352.
- [16] Xiao N, Pang K N, Wang Z W, Li D Y, Li N. Structural effect of polymers on their microvia filling performance as suppressors during the copper electroplating[J]. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2017, 12: 1453-1462.
- [17] Chen T C, Tsai Y L, Hsu C F, Dow W P, Hashimoto Y. Effects of brighteners in a copper plating bath on throwing power and thermal reliability of plated through holes [J]. *Electrochim. Acta*, 2016. 212: 572-582.
- [18] Feng K S, DeCesare B, Yu M, DeSalvo D, Watkowski J. Electroplated copper filling of through holes on varying substrate thickness[J]. *IEEE*, 2014, Catalog Number: CFP1459B-ART.
- [19] Lefebvre M, Barstad L, Gomez L. Copper electroplating for HDI and IC substrate through hole fill[C]. *IEEE*, 2010: 1-4.
- [20] de Maubeuge H L. Influence of geometric variables on the current distribution uniformity at the edge of parallel plate electrodes[J]. *Electrochim. Acta*, 2011, 56(28): 10603-10611.
- [21] Liske R, Wehner S, Preusse A, Kuecher P, Bartha J W, Influence of additive coadsorption on copper superfill behavior[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2009, 156(12): H955-H960.
- [22] Dou W P, Huang H S, Yen M Y, Chen H H. Roles of chloride ion in microvia filling by copper electrodeposition[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152(2): C77-C88.
- [23] Nagy Z, Blaudeau J P, Hung N C, Curtiss L A, Zurawski D J. Chloride ion catalysis of the copper deposition reaction[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1995, 142(6): L84-L89.
- [24] Garcia-Cardona E, Wong E H, Barkey D P. NMR spectral studies of interactions between the accelerants SPS and MPS and copper chlorides[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2011, 158(3): D143-D148.
- [25] Hayashi T, Matsuura S, Kondo K, Kataoka K, Nishimura K, Yokoi M, Saito T, Okamoto N. Role of cuprous ion in copper electrodeposition acceleration[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2015, 162(6): D199-D203.
- [26] Choe S, Kim M J, Kim H C, Cho S K, Ahn S H, Kim S K, Kim J J. Degradation of bis(3-sulfopropyl) disulfide and its influence on copper electrodeposition for feature filling [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2013, 160(12): D3179-D3185.
- [27] Frank A, Bard A J. The decomposition of the sulfonate additive sulfopropyl sulfonate in acid copper electroplating chemistries[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150(4): C244-C250.
- [28] Park D J, Han M, Park M J, Lee J Y, Choe S. Brightener breakdown at the insoluble anode by active chlorine species during Cu electrodeposition[J]. *J. Ind. Eng. Chem.*, 2022, 106: 198-204.
- [29] West M J, Wang Q, Bailey T H. Advanced metrology and control of copper electrochemical deposition I: The decomposition chemistry of the accelerator SPS[J]. *ECS Transactions*, 2007, 2(6): 131-148.
- [30] Gabrielli C, Mocotéguy P, Perrot H, Zdunek A, Nieto-Sanz D. Influence of the anode on the degradation of the additives in the damascene process for copper deposition [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2007, 154(3): D163-D169.
- [31] Moçotéguy P, Gabrielli C, Perrot H, Zdunek A, Sanz D N. Influence of the anode and the accelerator on copper bath aging in the damascene process[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153(12): G1086-G1098.

Introduction of Development and Application Technology of Organic Additives for Acid Copper Electroplating

Hao-Bin Zou¹, Chao-Li Tan¹, Wei Xiong¹, Dao-Lin Xi², Bin-Yun Liu^{3*}

(1. *Guanghua Institute of Sci-Tech(Guangdong) Co., Ltd, Guangzhou, Guangdong 510288, China;*

2. *Guangdong Toneset Sci-Tech Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong 510288, China;*

3. *Guangdong Guanghua Sci-Tech Co., Ltd., Shantou, Guangdong 515021, China)*

Abstract: Acid copper electroplating is one of the key technologies in buildup multilayer PCB (BUM-PCB) manufacture process and the most important technique to achieve electrical interconnection between any layer and high-density interconnection in a substrate. This article introduces the research focus of organic additives used in acid copper electroplating, and developing different kinds of micro-via filling copper electroplating technique applied in various scenarios, and some other technical problems from applications. First of all, according to the chronopotentiometric (CP) experiment results, the levelers with different polymeric molecular structures exhibited various responses of cupric deposition potential along with their increased concentrations, which is the critical information for studying the absorption and desorption behaviors of organic additives, and provides reasonable advices for additives formula design. Linear sweeping voltammetric (LSV) study is very helpful for studying the absorption behavior of organic additives under different potentials and quantitatively describing the degree of current change because of potential polarization that helps evaluate the stability of micro-via filling performance of particular additive formular. Secondly, with the use of gel permeation chromatography (GPC) we have widely studied polymer molecular structure in the aspect of molecular weight and polydispersity, which includes carrier and leveler. The precise information of polymeric molecular structure obtained from experiments can greatly enhance comprehension of the absorption mechanism of polymer additives. Corresponding electrochemical experiment results show that there is obvious correlation between molecular weight of carrier and its suppression effect. Examples of polymerization reaction of some levelers with novel molecular structure are presented, which aims at studying the influence of steric hindrance on electrochemical or electroplating performance by adjusting the length of carbon chain between two aminos and the number of heteroatom, like oxygen atom. Thirdly, different kinds of micro-via filling copper electroplating technique applied in various scenarios have been developed, which includes high-speed micro-via filling copper electroplating technique, ultrathin thickness controlled micro-via filling copper electroplating technique, highly uniform pattern line and micro-via filling copper electroplating technique, through hole and micro-via filling copper electroplating technique and through hole filling copper electroplating technique. Finally, technical problems from application of additives are simply introduced here. Copper plating equipment is the workplace for plating solution and its structure design and process parameters will profoundly affect the micro-via filling performance in the aspect of flow field and electric field. Large void is very easy to be formed inside micro-via under improper convection and deposition velocity. Virgin make-up solution (VMS) components also affect micro-via filling performance obviously in coordination with organic additives by changing overpotential of cupric reduction reaction. Precise determination of organic additives in aged plating solution is very challengeable because byproducts accumulated during manufacture have completely different absorption mechanisms compared to fresh plating solution.

Key words: build up multilayer printed circuit board; acid copper electroplating; via filling; leveler; competitive adsorption; electrochemistry