

2022-06-28

Influences of Suppressing Additive Malachite Green on Superconformal Cobalt filling and Nucleation

Xiao-Chuan Ma

Ya-Qiang Li

Pei-Xia Yang

Jin-Qiu Zhang

Mao-Zhong An

MIIT Key Laboratory of Critical Materials Technology for New Energy Conversion and Storage, School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang, China;
mzan@hit.edu.cn

Recommended Citation

Xiao-Chuan Ma, Ya-Qiang Li, Pei-Xia Yang, Jin-Qiu Zhang, Mao-Zhong An. Influences of Suppressing Additive Malachite Green on Superconformal Cobalt filling and Nucleation[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2022, 28(6): 2104521.

DOI: 10.13208/j.electrochem.210452

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol28/iss6/3>

This Article 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.

孔雀石绿对金属钴超填充和成核过程的影响

马晓川, 李亚强, 杨培霞, 张锦秋, 安茂忠*

(哈尔滨工业大学化工与化学学院, 新能源转换与储存关键材料技术工业和信息化部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 随着芯片制程低于 7 nm, 互连线后端填充的铜线电阻急剧增加, 而平均自由程更低的金属钴 (Co) 可以用来取代铜, 以减少由外表面和晶界处发生的散射导致的线电阻增长。在此选用硫酸钴 (CoSO_4) 作为主盐, 硼酸为缓冲剂, 以孔雀石绿 (MG) 为抑制剂进行研究。通过电化学伏安法测试, 发现随着 MG 浓度的增加, 金属 Co 的沉积过电势逐渐增加, 沉积受到抑制。利用电化学石英晶体微天平 (EQCM) 测试得出, MG 的加入对整个沉积过程产生明显的抑制作用。这是因为 MG 容易吸附在阴极表面, 与 Co^{2+} 形成配位键, 从而抑制了 Co^{2+} 还原。随着对流过程的增强, 阴极电流密度逐渐减小。最终确定镀液配方为 $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ CoSO}_4$, $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硼酸, 少量 Cl^- , $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 3-巯基-1-丙磺酸钠盐和 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ MG, 在 -1.27 V , $\text{pH}=4$ 的条件下, 可以实现微米级别 PCB 盲孔的超填充。由计时电流法测定的曲线分析得出金属 Co 的成核方式为三维瞬时成核。通过量化计算和分子静电势可知, 静电势分布在 $35\sim 78 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ 之间, MG 分子中与氮相连的共轭结构吸附在阴极表面, 而其中的苯环结构通过离域 π 键结构与 Co^{2+} 发生作用, 从而抑制了 Co^{2+} 沉积过程。

关键词: 抑制剂; 钴; 超填充; 成核过程; 分子静电势

1 引 言

根据摩尔定律, 三维大规模集成电路 (LSI) 器件的密度变得越来越压缩和集中, 互连线的宽度逐渐缩小到纳米水平, 特别是在后端线 (BEOL) 制造过程中。而此时铜电阻率随着互连线宽变窄而增大, 由此造成的阻容延迟 (RC) 和电压降^[1], 已成为制约器件性能的关键因素。根据 Daniel Gall 列出的金属平均自由程^[2], 有许多金属具有比铜低的自由程^[3], 但是考虑到工业方面以及阻挡层与晶界之间的相互渗透, 替代金属 Co 作为互连线引起了广泛的关注^[4]。

对于金属 Co 的电沉积过程中添加剂的选择, 国内外进行了很多研究^[5-9]。在金属 Co 的填充过程中, 仍然延续 Cu 的电镀工艺方法以减少成本, 方便后续处理工艺。由于金属 Co 的还原电势较负 (-0.28 V vs. NHE), 目前的研究多集中在以硼酸作

为缓冲剂的体系中添加单一添加剂以实现超填充^[10-12]。Huang 等人^[13]通过添加二肟类抑制剂与溶液 Co^{2+} 形成配合物吸附在阴极表面以增加沉积过电位, 并且由于传质过程的控制使得在特征沟槽中形成抑制梯度。Josell 等人^[14]通过添加聚乙烯亚胺实现了金属 Co 自底而上的超填充, 并且提出 S 型负微分电阻机制来解释超填充过程。Rigsby 等人^[15]通过不同 pH 值条件下镀液的电化学行为, 认为由于质子还原过程促进了 $\text{Co}(\text{OH})_{\text{ads}}$ 的形成, 从而加速了底部的填充过程。

本文是首次提出以孔雀石绿 (MG) 作为抑制剂对电沉积金属 Co 进行研究, 通过其电化学行为的测试发现, 仅添加少量的 MG, 沉积电势发生负移, 说明其对金属 Co 沉积过程有明显的抑制作用。而且通过 EQCM 测试, 发现 MG 作为抑制剂降低了金属 Co 的沉积效率。以 $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ MG 作为抑制剂, 可以实现金属 Co 在微米级别盲孔的超

Cite as: Ma X C, Li Y Q, Yang P X, Zhang J Q, An M Z. Influence of suppressing additive malachite green on superconformal cobalt filling and nucleation. *J. Electrochem.*, 2022, 28(6): 2104521.

收稿日期: 2021-03-25, 修订日期: 2021-04-01. 通讯作者, Tel: (86-451)86413721, E-mail: mzan@hit.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 21972037) 和城市水资源和环境重点实验室 (哈尔滨工业大学) (No. 2021TS07) 资助

填充。本文还首次对添加剂 MG 进行量化计算分析,得出 MG 分子吸附在阴极表面与 Co 形成络合物,从而对电沉积过程起到抑制作用。

2 实验

2.1 试剂与仪器

七水合硫酸钴($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硼酸(H_3BO_3)、氯化钠(NaCl)、3-巯基-1-丙磺酸钠盐(MPS)均为分析纯,购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司;孔雀石绿($\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$)分析纯,购于上海麦克林生化科技有限公司。

电化学测试和电化学石英晶体微天平均在 Gamry(Reference3000)电化学工作站上完成;电沉积过程中施加的电压是由 CHI(760E)电化学工作站提供的;PCB 填充后,抛光机抛光,切面照片由奥林巴斯(DSX510)光学显微镜拍照得到。

2.2 电化学测试过程

循环伏安(CV)测试在旋转圆盘电极上进行,其中工作电极包括 Pt 电极和 Co 预镀 Pt 电极,对电极分为 Pt 片和 Co 片,参比电极为饱和硫酸亚汞电极。

测试前处理:Pt 电极用 $10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 三氧化二铝粉末研磨,然后在超纯水中超声清洗,最后氮气吹干。Co 预镀过程选用在无添加剂的基础镀液中预镀 5 min,镀层厚度约为 300 nm。Co 片为 99.999% 纯度的高纯 Co 片。参比电极以饱和硫酸钾为参比液;测试溶液用高纯水溶解镀液成分,测试前通氮气 30 min。电化学石英晶体微天平(EQCM)测试中选用预镀 Co 的金晶圆作为工作电极, Pt 丝为对电极,饱和硫酸亚汞为参比电极,测试过程中无搅拌。

2.3 电沉积过程

首先将 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CoSO}_4$ 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ 、少量 NaCl 和 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ MPS 溶于高纯水中,然后将表面为长 2 cm 和宽 1 cm 的 PCB 作为阴极,高纯 Co 板作为对电极,饱和硫酸亚汞作为参比电极,通过计时电流法施加电压进行电沉积。其中,PCB 中盲孔的厚度为 $100 \mu\text{m}$,孔径为 $100 \mu\text{m}$ 。

2.4 量化计算

选用 Gaussian 软件进行计算和模拟,通过密度泛函理论(DFT)中的 B3LYP 交换泛函,基组选用 6-311 基组进行理论计算的^[16,17]。分子静电势图用 VMD 软件进行可视化处理。

3 结果与讨论

3.1 电化学测试分析

为了研究添加剂 MG 对金属 Co 电沉积过程中的影响,通过测量循环伏安曲线分析金属 Co 镀液的电化学行为,如图 1(A)所示。电化学扫描过程选择三电极体系,Pt 电极为工作电极。其中,溶液成分为 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CoSO}_4$ 、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_3\text{BO}_3$ 、 $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cl}^-$ 、 $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ MPS 和不同浓度添加剂 MG,然后通过 H_2SO_4 或者 NaOH 稀溶液调节 pH 值保持在 4。电化学扫描分别从不同添加剂浓度下的开路电位开始负向扫描,其中为了考察整个氧化还原过程,选择电压扫描为 $-0.2 \text{ V} \sim -1.5 \text{ V}$,而且扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,在转速为 $500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 条件下进行电化学测试。

通过图中可以看出,在未添加 MG 时,负向扫描至 -1.15 V 时,电流密度开始快速增加,这是由于溶液中金属 Co^{2+} 开始在阴极表面发生成核沉积。而且随着电势负移,阴极电流密度逐渐增加,在达到 -1.50 V 时,电流密度达到最大。在正向扫描时,电流密度在阴极区同等电势下,比回扫的电流密度略低,这与阴极表面在还原过程沉积的金属 Co 涂层改变了阴极表面有关。此外,在回扫至 -0.42 V 时,出现一个氧化峰,对应着阴极沉积层 Co 的氧化过程。通过无 Co 的溶液中对添加剂进行电化学 CV 测试发现,添加剂在溶液中很稳定,并不会发生氧化分解,而且 MPS 作为表面活性剂对金属 Co 沉积也具有一定的抑制作用^[18](详见支持信息)。在添加不同浓度 MG 之后可以看出,随着添加剂浓度的增加,阴极沉积电势从 -1.15 V 逐渐负移至 -1.25 V ,这是因为 MG 的加入抑制了金属 Co 的沉积,同时随着浓度的增加,沉积电势逐渐负移。

此外,随着 MG 浓度的增加,阳极氧化峰也出现负移,而且阳极溶出峰面积变小。其中, CV 过程中扫描速率为 $5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$,将横坐标电压换算成时间,可以得到时间和电流曲线,然后通过对峰面积进行积分计算,得到图 1(B)的溶出电量曲线。从图中可知,在添加的 MG 浓度低于 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,阳极溶出电量随着 MG 浓度的增加逐渐降低,说明此时 Co 沉积过程受到抑制导致阴极表面沉积层减小。而当添加剂浓度增加至 $8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 后,随着添加剂的量继续增加,阳极溶出的 Co 沉积层电量逐渐趋于恒定,说明此时在阴极附近达到抑制饱和状

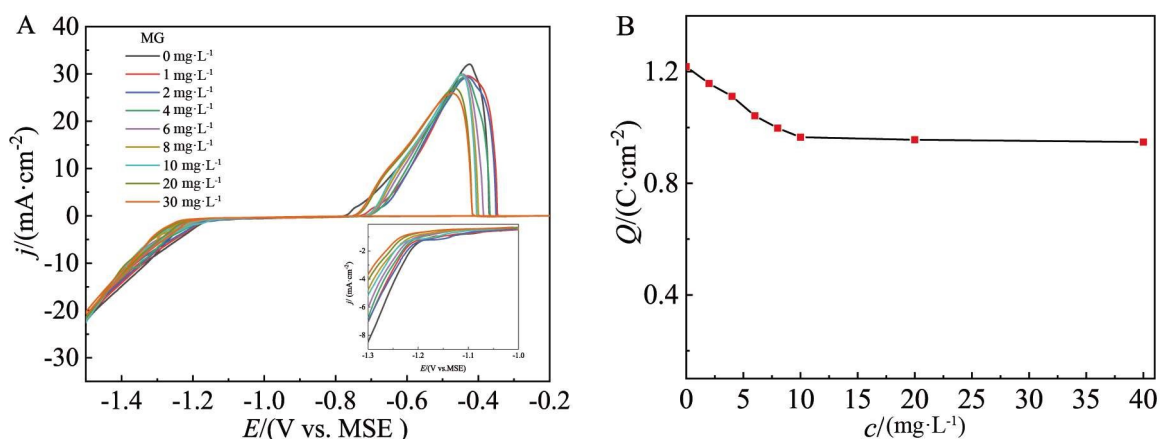


图 1 (A) 不同浓度 MG 的循环伏安曲线;(B) 不同浓度 MG 的溶出电量示意图。(网络版彩图)

Figure 1 (A) CV curves with different concentrations of MG; (B) Stripping coulometric plot from anodic peak area with different concentrations of MG. (color on line)

态。根据上述可知,很少量的 MG 就可以起到明显的抑制作用,而且作为一种强吸附剂,加入的 MG 主要吸附在阴极附近,与金属 Co 形成配位键从而抑制金属 Co 沉积过程。

为了对在印制电路板(PCB)板上沉积时镀液的电化学反应进行更好的研究,本文选择在阴极表面预镀约 300 nm 厚的金属 Co,而且用高纯 Co 片代替 Pt 电极作为阴极,如图 2 所示。除了电极的变化,镀液组成和测试条件与图 1 相同。从图中可以看到与图 1 相似的结果,随着 MG 浓度从 2 mg·L⁻¹ 增加至 20 mg·L⁻¹,阴极沉积电势从 -1.25 V 逐渐负移至 -1.37 V,而且电流密度随着电势的增加逐渐变小,说明 MG 的加入对金属 Co 的沉积起到抑制作用。此外,当达到沉积电势之后,电流密度快速上升,随后电流增长速率出现降低。但是与图 1 相比又有些区别。在添加相同浓度的 MG 条件下,在 Co 作为阴极时,沉积电势明显要负于 Pt 作为阴极时,这或许是因为 MG 较容易吸附在 Co 基底上,而造成的抑制效果更显著。此外,在达到 -1.50 V 之后,不同 MG 浓度条件下回扫的电流密度基本一样,说明 MG 作为抑制剂与溶液中 Co²⁺ 形成的络合物被击穿之后,使抑制作用失效,因此失去抑制作用。在整个阴极区域的循环伏安曲线中,正向扫描和负向扫描都出现交叉,说明金属 Co 沉积是三维成核过程^[9]。

根据以上循环伏安曲线可知,随着 MG 浓度的增加,其对金属 Co 沉积过程的抑制作用也逐渐增强。由于在 Co 离子的还原电势要负于氢离子的

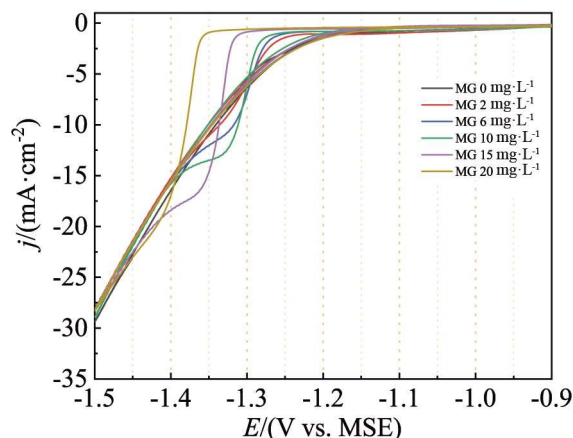


图 2 不同浓度 MG 的伏安曲线。(网络版彩图)

Figure 2 CV curves with different concentration of MG. (color on line)

还原电势,因此在整个 Co 沉积过程会伴随着质子的还原过程。为了减少副反应的影响,本文选择以 10 mg·L⁻¹ MG 作为抑制剂浓度添加到镀液中,然后通过电化学石英晶体微天平测试 MG 对金属 Co 沉积过程的影响,如图 3(A)所示。其中,预镀一层 Co 的金晶圆作为工作电极, Pt 丝作为对电极。从图中可以看出,加入 10 mg·L⁻¹ MG 后,沉积电势负移了约 0.04 V,而且相同电位下电流密度逐渐降低。图 3(B)中电流效率是根据工作电极表面沉积 Co 的质量换算出来的。加入 10 mg·L⁻¹ MG 后,从 -1.20 V 开始,电流效率明显要低于未加入 MG 的原始溶液的电流效率。而且随着电势的增加,电流效率逐渐增加,说明副反应引起的电流效率下

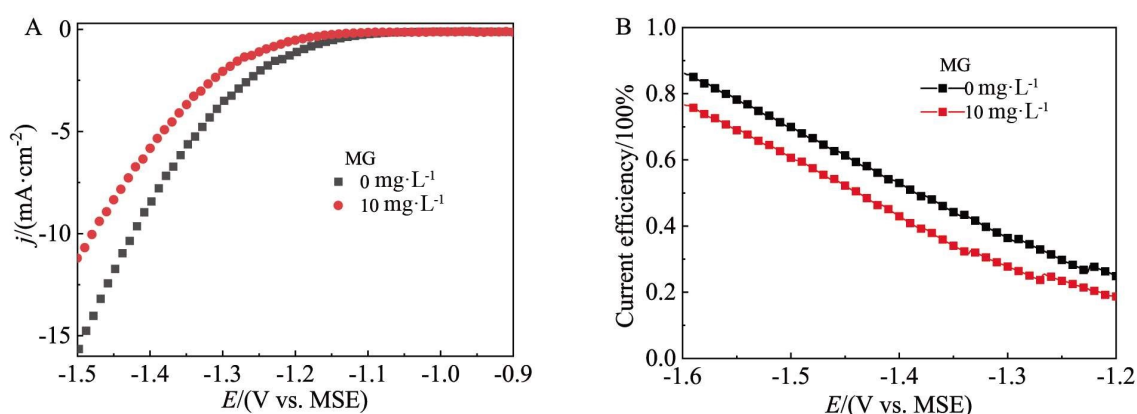


图 3 (A) 镀液中有无 MG 的石英晶体微天平测试曲线; (B) 有无 MG 添加时不同电压下的电流效率。(网络版彩图)

Figure 3 (A) EQCM-derived current of the bath and (B) current efficiency calculated from the EQCM test of MG deposition and the total current density with or without MG additive. (color on line)

降逐渐降低。因此 MG 的加入使得阴极沉积 Co 的质量下降, 说明 MG 阻碍了金属 Co 的阴极还原过程, 而且还降低了金属的沉积效率。

为了实现盲孔内金属 Co 的超填充, 可以利用盲孔内抑制剂浓度分布不同来实现自下而上的抑制梯度, 因此需要考虑 MG 的传质过程的影响。在此选择在 -1.27 V 条件下, 测量镀液的计时电流曲线来研究对流对电化学过程的影响, 如图 4 所示。镀液中选择添加 $10\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 MG 作为抑制剂, 其他成分与循环伏安测试中镀液组成一样。

从图中可以看出, 在未施加搅拌速度时, 即转速为 $0\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 电流密度达到稳定时约为 $5.80\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。随后在施加 $100\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 转速时, 电流密

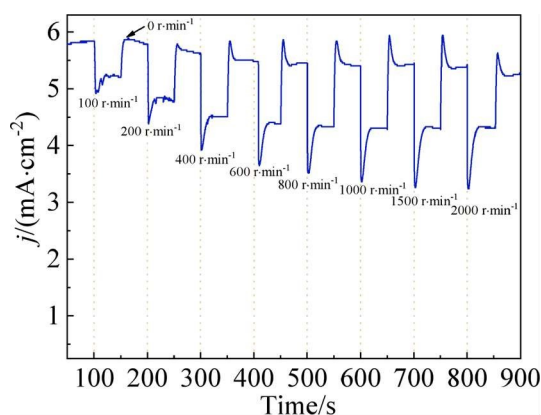


图 4 在 -1.27 V 时, 不同旋转速度下的计时电流曲线。(网络版彩图)

Figure 4 Current transients for cobalt deposition on thin Co seed at -1.27 V with different rotating rates. (color on line)

度快速下降至 $4.85\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。此时由于转速的突然增加使得阴极双电层厚度变窄, 并且双电层附近出现浓度差, 导致电流密度出现短暂波动, 但是最终电流密度都会趋于稳定, 最终增加至 $5.22\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。由此可见, 转速的增加使得沉积的电流密度下降, 也由于 MG 的传质过程受到对流过程控制, 即在钴和 MG 的络合物被击穿之后, 对流的增强加速了 MG 从镀液中向电极表面传输, 使得 MG 能得到及时补充。并且随着转速的逐渐增加, 电流密度逐渐减小, 但是当转速增加至 $400\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 以上时, 电流密度与随后的 $0\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 状态下的电流密度差值基本不变, 说明此时的传质过程还受到扩散或电化学控制。

3.2 电沉积过程分析

根据以上描述, 在盲孔内填充时, 由于对流的影响导致孔内 MG 的浓度在被消耗之后出现梯度, 因此对金属 Co 沉积电流产生影响。首先, 在开始填充过程之前, PCB 板的盲孔在没有添加 MG 的镀液中预镀一层约为 300 nm 厚的 Co 沉积层, 然后再进行金属 Co 填充过程。电沉积条件选择在 -1.27 V , 搅拌速度为 $500\text{ r}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下进行电镀, 如图 5 所示。

从图中可以看出, 以 $100\text{ }\mu\text{m}\times 100\text{ }\mu\text{m}$ 的盲孔作为基底, A、B 和 C 分别对应的不同沉积时间为 2 h 、 4 h 和 10 h 。从图 5(A) 中可以看出, 在沉积 2 h 后, 盲孔外表面镀层厚度为 $5.2\text{ }\mu\text{m}$, 而盲孔底部 Co 薄膜厚度为 $18.5\text{ }\mu\text{m}$ 。在沉积 4 h 后, 盲孔外表面沉积层厚度为 $9.7\text{ }\mu\text{m}$, 底部薄膜厚度为 38.2

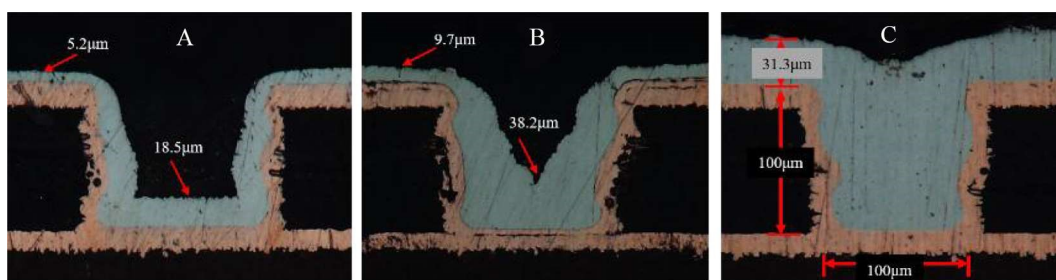


图 5 不同沉积时间下盲孔填充效果的光学显微镜图片:(A) 2 h, (B) 4 h, (C) 10 h。(网络版彩图)

Figure 5 Microscopic images of superfilling process with different deposited time, (A) 2 h, (B) 4 h, (C) 10 h. (color on line)

μm。说明添加剂 MG 在外表面的抑制作用要明显高于盲孔内,这是因为在吸附外表面的 MG 被击穿之后可以从镀液中得到快速补充。而在盲孔内部由于受到对流的影响, MG 的传质过程受到限制,从而在被击穿之后,不能及时得到补充,也就出现了抑制失效的现象。最终在沉积 10 h 之后,盲孔得到完全填充,如图 5(C)所示。但是经过对比发现,外表面镀层的厚度相较于图 5(A)和 5(B)中增长的速率较快,这或许由于长时间的电沉积过程导致的抑制剂 MG 消耗和析氢过程引起的局部 pH 值升高有关。

3.3 成核过程分析

为了进一步研究 MG 对金属 Co 成核过程的影响,测试了镀液的计时电流 $I-t$ 曲线如图 6 所示。其中阴极为预镀一层 Co 的 Pt 电极,对电极为高纯 Co 片,饱和硫酸亚汞电极为参比电极。

从图中可以看出,在施加电势为 -1.10 V 时,电流密度开始下降至几乎为 $0\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 稳态电流

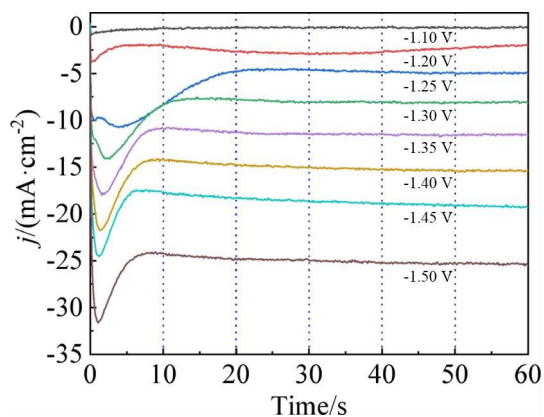


图 6 不同沉积电势下的电流瞬态曲线。(网络版彩图)

Figure 6 Current density-time transients for cobalt deposition on thin Co seed at different potentials. (color on line)

密度,而且一直没有电流峰出现,说明此时并没有发生金属 Co 的还原,而开始的电流密度下降主要归因于的双电层充电和阴极表面吸附添加剂。当施加电压达到 -1.20 V 时,此时出现两个峰,第一个峰出现在 0.5 s 处,这是因为金属 Co 沉积时伴随的氢析出而形成的电流峰。而在约 10 s 之后电流密度开始升高,第二个峰出现在约 32 s 处,这或许是析氢过程导致的阴极附近 pH 值升高,与 Co^{2+} 形成的过渡产物发生还原而引起的电流密度的增加。当电势增加至 -1.25 V 时,金属 Co 开始成核生长,当阴极表面形成的 Co 晶核开始彼此接壤时,出现电流密度最大值 j_m ,此时时间为 $t_m = 4.5\text{ s}$,第一个峰的形成仍然主要归因于质子还原过程引起的电流密度变化。而且第二个峰明显高于第一个峰,说明此时整个还原过程以金属 Co 还原过程为主。因此,在上述 -1.27 V 条件下的沉积过程中,并未过多考虑析氢对填充过程的影响。而且因为质子还原导致在阴极附近形成的中间体如 Co 的氢氧化物,也有利于金属超填充过程。

当外电势逐渐增加时,发现两个峰交叠为一个峰,而且达到峰值 j_m 的时间 t_m 也逐渐变短。这说明在开始阶段金属 Co 的还原过程主要受电化学控制,在达到峰值后,电流密度逐渐下降,符合 Contrell 方程所描述的成核过程。在此借用 Scharifer and Hills(SH)^[19]模型对金属 Co 电沉积过程进行研究。SH 模型可以将 Co 电沉积过程简化为两种模型:

三维渐进成核:

$$(j/j_m)^2 = 1.2254 t_m/t \times \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2 \quad (1)$$

三维瞬时成核:

$$(j/j_m)^2 = 1.9542 t_m/t \times \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2 \quad (2)$$

其中, j —电流密度($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$); t —测试时间(s); j_m —电流密度最大值($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$); t_m — j_m 对应的时

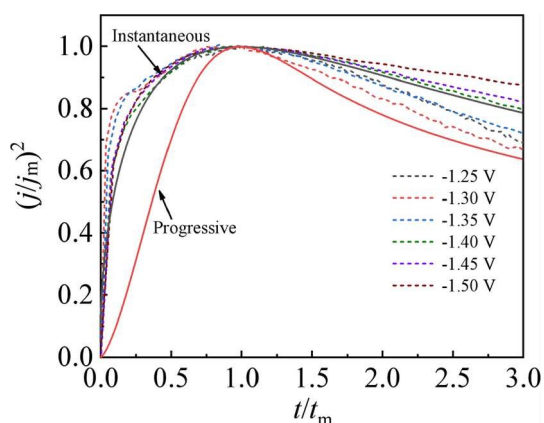


图 7 $I-t$ 曲线的无量纲方程曲线以及 SH 模型所得的无量纲方程曲线。(网络版彩图)

Figure 7 Dimensionless curves of progressive and instantaneous nucleation models for the experimental $I-t$ curves of the bath. (color on line)

间(s)。

从 $I-t$ 曲线可以得到不同电势下对应的电流密度 j_m 和时间 t_m , 将 $(j/j_m)^2$ 对 (t/t_m) 进行作图, 得到曲线与公式(1)和(2)所得曲线进行比对, 如图 7 所示。通过图中比对发现, 金属 Co 成核方式为三维瞬时成核过程。但由于金属 Co 的还原电势要负于氢还原电势, 这就造成在还原过程中出现质子反应而影响对成核过程的判断, 所得曲线与计算所得曲线会出现偏差。

3.4 理论分析

MG 可以作为抑制剂实现金属 Co 超填充过程, 而且其成核过程为三维瞬时成核。分析其根本原因应该与 MG 分子式结构中的碳氮键或者含氮的共轭结构有关, 因此本文进行量化计算和分子静电势来研究 MG 与金属 Co 的成键作用, 如图 8 所示。根据计算结果发现, LUMO 状态下电子云密度主要分布在苯胺和胺与环己二烯共轭结构上, HOMO 状态下电子云密度基本上分布在整个分子式上。由图 8(A)中可知, E_{LUMO} 和 E_{HOMO} 值相差不多, 能级差 ΔE 值较小, 说明分子的反应性较高。对于分子轨道和分子静电势选用 VMD 软件进行可视化处理, 如图 8(B)和 8(C)所示。图 8(B)中可知, 分子 MG 的静电势分布在 $35 \sim 78 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 可以看出分子整体带正点, 说明 MG 分子容易吸附在阴极表面, 其中静电势较高的区域分布在与氮相连的苯环和环己二烯处, 说明此区域更容易吸附在阴极表面。图 8(C)是模拟 MG 分子与金属 Co^{2+} 相互作用的分子静电势图, 通过图中可以看出, MG 分子中具有离域 π 键结构的苯环与金属 Co^{2+} 成键配位。由此可知, 在 MG 加入之后, 通过与 Co^{2+} 进行键合, 然后吸附在阴极附近阻碍金属 Co 还原过程。

4 结论

通过循环伏安法分析, MG 可以作为抑制剂, 阻碍金属 Co^{2+} 的还原过程。而在进行 Co 超填充过

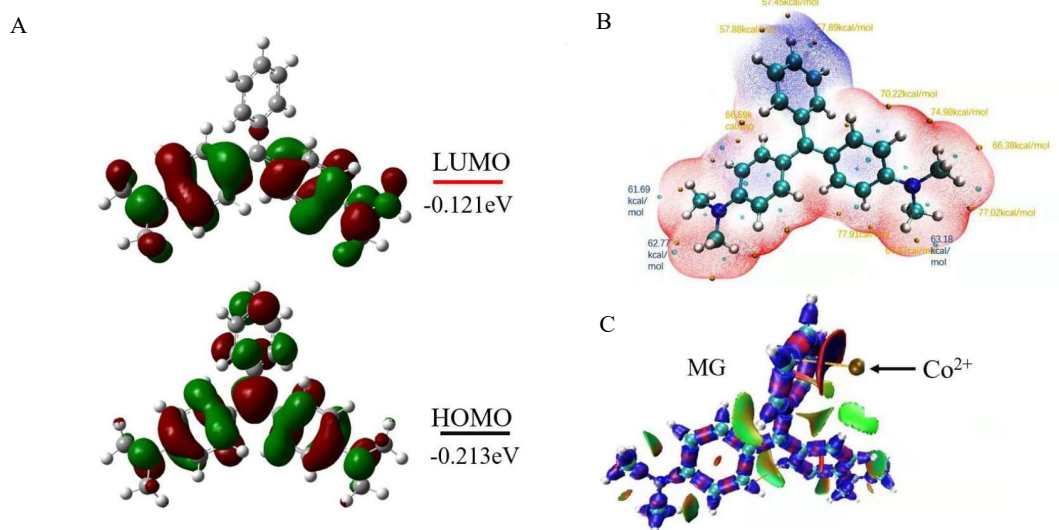


图 8 添加剂 MG 的分子轨道图(A)和分子静电势图(B,C)。(网络版彩图)

Figure 8 Localization of HOMO and LUMO (A), and the electrostatic potential images (B, C). (color on line)

程中,由于对流的影响,使 MG 在盲孔内传质过程受限,从而形成了抑制梯度。这种抑制梯度使得盲孔底部的沉积速度要明显高于顶部,因此使得 Co 可以实现自底而上的超填充。通过分析其计时电流曲线,得出金属 Co 的电沉积是三维成核过程。根据理论计算推测出 MG 分子中处于 LUMO 状态的氮共轭机构更容易吸附在阴极表面,而处于 HOMO 状态的苯环通过离域 π 键与溶液中 Co^{2+} 形成配位键,这种配合物吸附在阴极表面从而降低了金属沉积电势。由于质子还原过程作为副反应伴随着金属 Co 的沉积过程,在本文中并未涉及太多,因此仍需要进一步研究。

参考文献(References):

- [1] Andricacos P C, Uzoh C, Dukovic J O, Horkans J, Deligianni H. Damascene copper electroplating for chip interconnections[J]. *IBM J. Res. Dev.*, 1998, 42(5): 567-574.
- [2] Graham R L, Alers G B, Mountsier T, Shamma N, Dhuey S, Cabrini S, Geiss R H, Read D T, Peddeti S. Resistivity dominated by surface scattering in sub-50 nm Cu wires[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, 96(4), 042116.
- [3] Daniel G. Electron mean free path in elemental metals[J]. *J. Appl. Phys.*, 2016, 119(8): 085101.
- [4] Priyadarshini D, Nguyen I S, Shobha H, Cohen S, Shaw T, Liniger E, Hu C K, Parks C, Adams E, Burnham J, Simon A H, Bonilla G, Grill A, Canaperi D, Edelstein D, Collins D, Balseanu M, Stolfi M, Ren J, Shah K. Advanced metal and dielectric barrier cap films for Cu low k interconnects [C]. Priyadarshini D, IEEE International Interconnect Technology Conference, USA: IEEE, 2014.
- [5] Yang P X(杨培霞), An M Z(安茂忠), Su C N(苏彩娜), Wang F P (王福平). Influence of additive on electrodeposition of pure cobalt from an ionic liquid[J]. *Chinese J. Inorg. Chem.*(无机化学学报), 2009, 25(1): 112-116.
- [6] Zhou J(周健), Wang S F(王三反), Song X S(宋小三), Zhang X M(张学敏). Ion transport for electrodeposition of cobalt in double-membrane three-compartment electrolytic cell[J]. *Chin. J. Nonferrous Met.*(中国有色金属学报), 2016, 26(11): 2426-2432.
- [7] Liu Y (刘燕), Li Z J(李喆珺), Wang Y C(王益成), Wang W(王为). Electrochemical reduction process of Co(II) in citrate solution[J]. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.*(中国有色金属学会会刊), 2014, 24(3): 876-883.
- [8] Wu J, Wafula F, Branagan S, Suzuki H, van Eijsden J. Mechanism of cobalt bottom-up filling for advanced node interconnect metallization[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2018, 166(1): D3136-D3141.
- [9] Lyons T W, Huang Q. Effects of cyclohexane-monoxime and dioxime on the electrodeposition of cobalt[J]. *Electrochim. Acta.*, 2017, 245: 301-309.
- [10] Josell D, Silva M, Moffat T P. Superconformal bottom-up cobalt deposition in high aspect ratio through silicon vias [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, 163(14): D809-D817.
- [11] Rigsby M A, Brogan L J, Doubina N V, Liu Y, Opocensky E C, Spurlin T A, Zhou J, Reid J D. Superconformal cobalt fill through the use of sacrificial oxidants[M]//Rigsby M A, Selected proceedings from the 232nd ECS meeting, USA: Electrochemical Soc Inc, 2017.
- [12] Huang Q, Lyons T W, Sides W D. Electrodeposition of cobalt for interconnect application: Effect of dimethylglyoxime[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, 163(13): D715-D721.
- [13] Hu Y, Huang Q. Effects of dimethylglyoxime and cyclohexane dioxime on the electrochemical nucleation and growth of cobalt[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, 166(1): D3175-D3181.
- [14] Josell D, Moffat T P. The suppression induced S-NDR mechanism for defect-free filling of high aspect ratio features[M]//Josell D, Process materials of 3D interconnects, damascene and electronics packaging 8, USA: Electrochemical Soc. Inc., 2016.
- [15] Rigsby M A, Brogan L J, Doubina N V, Liu Y H, Opocensky E C, Spurlin T A, Zhou J, Reid J D. The critical role of pH gradient formation in driving superconformal cobalt deposition[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2019, 166(1): D3167-D3174.
- [16] Lee C T, Yang W T, Parr W G. Development of the collesalvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. *Phys. Rev. B*, 1988, 37(2): 785-789.
- [17] Cancès E, Mennucci B, Tomasi J. A new integral equation formalism for the polarizable continuum model: theoretical background and applications to isotropic and anisotropic dielectrics[J]. *J. Chem. Phys.*, 1997, 107(8): 3032-3041.
- [18] Ni X R(倪修任), Chen Y M(陈苑明), Wang C(王翀), Wang S X (王守绪), He W (何为), Su X H (苏新虹), Zhang W H(张伟华), Sun Y K(孙玉凯), Sun R(孙睿). Effect of surfactants on hydrogen evolution of electroplating cobalt[J]. *Plating & Finishing*(电镀与精饰), 2019, 41(4): 1-5.
- [19] Scharifker B, Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation[J]. *Electrochim. Acta*, 1983, 28(7): 879-889.

Influences of Suppressing Additive Malachite Green on Superconformal Cobalt filling and Nucleation

Xiao-Chuan Ma, Ya-Qiang Li, Pei-Xia Yang, Jin-Qiu Zhang, Mao-Zhong An*

(*MIT Key Laboratory of Critical Materials Technology for New Energy Conversion and Storage, School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, Heilongjiang, China*)

Abstract: As the semiconductor integrated circuits evolve into 7 nm technology and beyond, the resistance of the Cu filling at back-end-of-line interconnects no longer linearly scales with dimension. The metal Co with lower mean free path can be used to replace Cu for reducing the line resistance caused by the scattering on the outer surface and grain boundary in the smaller and smaller size. In this study, CoSO_4 was used as the main salt, boric acid as a buffer and malachite green (MG) as an inhibitor for further research. According to the electrochemical cyclic voltammetric (CV) curves by using a rotating disk electrode, the reductive overpotential of the metal Co shifted negatively and the reduction process was gradually suppressed with the increasing concentration of the additive MG. Besides, the deposition current density decreased and the current efficiency of the reduction process declined after adding MG from the electrochemical quartz crystal microbalances (EQCM) test. This is because of the MG adsorption on the surface and complexation with the metal Co ion in the bath. Hence, MG has a significant inhibition effect in the deposition process, which reduces the deposition efficiency. At -1.27 V, the current density of the total reduction process gradually decreased with the applying higher rotation rate and returned to the initial value within a few minutes after suspending. The current density was heavily influenced by the convection process. At last, the bottom-up superfilling of blind via from an aqueous solution containing $0.4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{CoSO}_4$, $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{H}_3\text{BO}_3$, a small amount of Cl, $20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ MPS and $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ MG at -1.27 V with the pH 4. From the chronoamperometric curves, the appearance of two peaks was mainly attributed to the hydrogen evolution process and the nucleation process of Co^{2+} reduction, and the nucleation process was three-dimensional instantaneous nucleation process. In order to further studying the construction of the MG, and the bonding between additive MG and cobalt ions, the highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) of MG are obtained by quantum chemical calculation, indicating the active site distributed on the conjugate structure of aniline and amido cyclohexadiene for adsorbing on the cathode surface. The electrostatic potential (ESP) diagram is obtained by molecular dynamics simulation, and the results point out that the potential distributes at $35 \sim 78 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$, meaning the easily adsorption of additive MG on the cathode surface. The complex of CoMG was formed from delocalized pi-bond of phenyl of MG and free Co ion in the bath.

Key words: inhibitor; cobalt, superfilling; nucleation process; electrostatic potentials