

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.08.001

## 聚二硫二丙烷磺酸钠对电沉积纳米孪晶铜的影响

张妍嘉, 凌惠琴\*, 杭弢, 胡安民, 吴蕴雯, 李明

(上海交通大学 材料科学与工程学院, 上海 200240)

**摘要:** 以聚二硫二丙烷磺酸钠(SPS)、明胶蛋白胨(GP)、氯离子为添加剂采用直流电镀制备了高度(220)择优取向的纳米孪晶铜,并探究了其形核机理。结果表明,加入SPS会使镀层由(111)和(220)取向转变为具有(220)择优取向的纳米孪晶铜,并且SPS浓度会强烈影响镀层的过渡层厚度。SPS和GP在铜表面竞争性吸附,使镀层的内应力比单一添加剂时更高,镀层通过形成(220)择优取向孪晶铜释放内应力。纳米孪晶铜的形核和生长受到电流密度和添加剂的共同影响,在合适的过电位下镀层才能通过形成孪晶来释放应变能。在20 mg/L SPS、4 A/dm<sup>2</sup>条件下,孪晶结构最完整,过渡层最薄。

**关键词:** 纳米孪晶铜;电沉积;(220)择优取向

**中图分类号:** TQ153.2      **文献标识码:** A

## The influence of poly-2-sulfur-2-propane sodium sulfonate on the electrodeposition of nanotwinned copper

Zhang Yanjia, Ling Huiqin\*, Hang Tao, Hu Anmin, Wu Yunwen, Li Ming

(School of Materials Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** The highly preferred (220)-oriented nanotwinned copper (nt-Cu) was fabricated by direct current electrodeposition with poly-2-sulfur-2-propane sodium sulfonate (SPS), gelatin peptone (GP) and chloride ion. The nucleation mechanism of nt-Cu was investigated. The results show that SPS could change the texture of the Cu films from (111) and (220) to highly preferred (220). Besides, the concentration of SPS has strong influence on the thickness of the transition layer. SPS and GP would adsorb on the surface competitively, which makes the internal stress of the Cu films higher than that of single additive. The Cu films release the internal stresses by the formation of (220)-oriented nt-Cu. The nucleation and growth of nt-Cu is influenced by current density and additives. Under the appropriate overpotential, the Cu film could release the strain energy through the formation of twins. The twin structure is the most complete and the transition layer is the thinnest with 20 mg/L SPS and 4 A/dm<sup>2</sup>.

**Keywords:** nanotwinned copper; electrodeposition; (220)-oriented

收稿日期: 2022-12-21

修回日期: 2023-01-04

作者简介: 张妍嘉(1998—),女,硕士研究生, email: zyj2081@sjtu.edu.cn

\*通信作者: 凌惠琴, email: hqling@sjtu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No.21972091); 国家自然科学基金资助项目(No.62004124); 国家自然科学基金重大项目(No.51991374)

纳米孪晶铜(nt-Cu)具有优良的力学性能<sup>[1,2]</sup>、导电性<sup>[1]</sup>、抗电迁移性能<sup>[3]</sup>和热稳定性<sup>[4]</sup>,因此在先进封装结构中有广泛的应用。电沉积是制备nt-Cu最常用的方法<sup>[1,5-6]</sup>。此前,研究人员使用明胶作为添加剂制备了高度(111)择优取向的纳米孪晶铜<sup>[5]</sup>,并将其应用于硅通孔(TSV)<sup>[7]</sup>、凸点下金属化层<sup>[8]</sup>、铜柱凸点<sup>[9]</sup>和再分布线<sup>[10]</sup>等结构中。但是在TSV或微凸点使用过程中,电场方向会与孪晶界垂直,而孪晶界会造成电子散射<sup>[11]</sup>,增加电阻。使用晶界和孪晶界垂直于基底的(220)择优取向的纳米孪晶铜制作TSV或者凸点时,互连结构的导电性能可能更优异。Cui等人<sup>[12]</sup>首先使用脉冲电镀制备了(220)择优取向的纳米孪晶铜镀层,其孪晶界垂直于基底,孪晶竖直排列。Chan等人<sup>[13]</sup>探究了Cl对孪晶铜择优取向的影响,他们发现直流电镀时Cl浓度增加会使得(220)织构系数增加。Cl浓度增加会增加镀层中应变能,而(220)晶面具有较低应变能<sup>[14]</sup>,通过形成(220)织构可以有效降低应变能。Li等人<sup>[15]</sup>使用含有2 mg/L明胶和4 mg/LSPS的铜镀液制备了具有(111)和(200)择优取向的孪晶铜。他们认为明胶和SPS的竞争吸附阻碍了铜原子沿单一方向沉积。在TSV和凸点填充过程中,聚二硫二丙烷磺酸钠(SPS)是常用的加速剂,对实现自底而上的填充至关重要,而SPS对nt-Cu制备的影响鲜有研究。因此,深入探究SPS对(220)择优取向nt-Cu形核、生长的影响规律和机理对nt-Cu在TSV等领域的应用意义重大。

本文使用含有SPS、明胶蛋白胨(GP)、Cl<sup>-</sup>的酸性硫酸铜镀液,采用直流电镀制备了高度(220)择优取向nt-Cu,探究了不同SPS浓度、不同电流密度条件下,铜镀层的微观组织结构和择优取向的变化。通过电化学测试,分析孪晶铜的形核生长过程,解释SPS-GP影响机理。

## 1 实验

电镀过程中阴极为1.5 cm×1.5 cm溅射有铜种子层的硅衬底,阳极为磷铜板。电镀液含有50 g/L Cu<sup>2+</sup>、80 mg/L Cl<sup>-</sup>、浓硫酸、GP以及SPS,搅拌速率为400 r/min,电流密度为2~6 A/dm<sup>2</sup>,温度为25℃。

使用扫描电子显微镜(SEM, TESCAN Mira 3)对镀层的截面微观形貌进行表征,使用背散射电子衍射(EBSD, TESCAN Mira 3)表征镀层的孪晶结

构,并使用Channel 5软件分析处理EBSD图像。使用X射线衍射(XRD, Rigaku D/Max-2550 PC)对镀层的择优取向进行分析。织构系数(TC)通过式(1)进行计算:

$$TC_{(hkl)} = \frac{I_{i(hkl)}/I_{o(hkl)}}{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_{i(hkl)}/I_{o(hkl)}} \quad (1)$$

式中: $I_{i(hkl)}$ 、 $I_{o(hkl)}$ 分别表示沉积层试样和标准试样(hkl)晶面的衍射线强度; $n$ 为衍射峰个数。使用CHI1660e型号电化学工作站进行极化曲线、循环伏安和计时-电位曲线测试。采用三电极体系,参比电极为Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,对电极为铂片,工作电极为玻碳电极。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 SPS浓度的影响

图1是不同SPS浓度下的铜镀层的XRD图谱,通过式(1)计算各个晶面的织构系数TC。不含SPS时,镀层具有(111)和(220)织构,织构系数分别为1.31、1.86。加入SPS后,(111)晶面的衍射强度明显下降,(220)晶面的衍射强度明显增强。SPS浓度达到20 mg/L时,观察不到(111)衍射峰,镀层具有高度(220)择优取向。

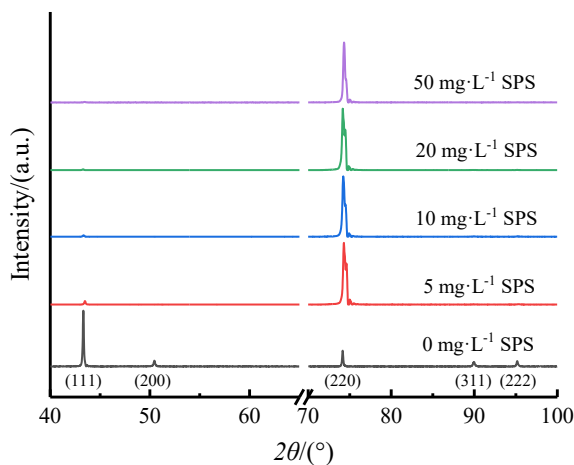


图1 不同SPS浓度下的铜镀层的XRD图谱

Fig.1 The XRD patterns of deposited copper films fabricated with different concentrations of SPS

图2是不同SPS浓度下铜镀层的截面SEM图像。图2(a)是不含SPS的铜镀层,可以看到水平堆叠的孪晶片层,水平孪晶的生长方向是<111>晶向,该结构和使用明胶作为添加剂通过直流电镀制备的

镀层的微观形貌是相同的<sup>[5]</sup>。水平孪晶片层的生长和铜镀液中GP相关,GP是明胶的水解产物,具有相似的官能团,GP和明胶都可以制备(111)择优取向的水平孪晶。而加入SPS后,靠近基底的区域是形状无规则的细小晶粒,该区域厚度约为14  $\mu\text{m}$ ,如图2(b)所示。在电沉积初期,铜原子往往会受到基底影响而进行外延生长。基底为溅射铜种子层,晶粒细小,所以沉积的晶粒为取向随机的细小等轴晶,一般称等轴晶区为过渡层<sup>[16]</sup>。孪晶在过渡层中形核,并从过渡层里生长出竖直排列的孪晶片层,孪晶面垂直于基底,孪晶片层形貌如图2(f)所示。本文制备的竖直孪晶和Cui等人<sup>[12]</sup>通过脉冲电镀制备的(220)择优取向孪晶铜的形貌结构是相同的。随着

SPS浓度增加,SPS减弱了基底的影响,过渡层厚度逐渐减小,竖直孪晶片层的长度增加。如图2(d)所示,SPS浓度增加到20 mg/L,竖直纳米孪晶含量达到最高,过渡层厚度最小,过渡层厚度在3~5  $\mu\text{m}$ 之间。SPS浓度继续增加到50 mg/L,如图2(e)所示,过渡层厚度增加到5  $\mu\text{m}$ 以上,竖直孪晶含量降低。适当增加SPS浓度可以减弱基底的影响。但是SPS浓度过高,电沉积初期形核速率加快,在基底外延生长的影响下,促进生成更多的细小等轴晶,导致过渡层变厚。高浓度SPS会延伸基底对镀层生长的影响范围。SPS浓度与过渡层厚度具有强相关性。形状不规则、取向随机的过渡层细小晶粒会造成导电性下降,控制合适的SPS浓度是十分必要的。

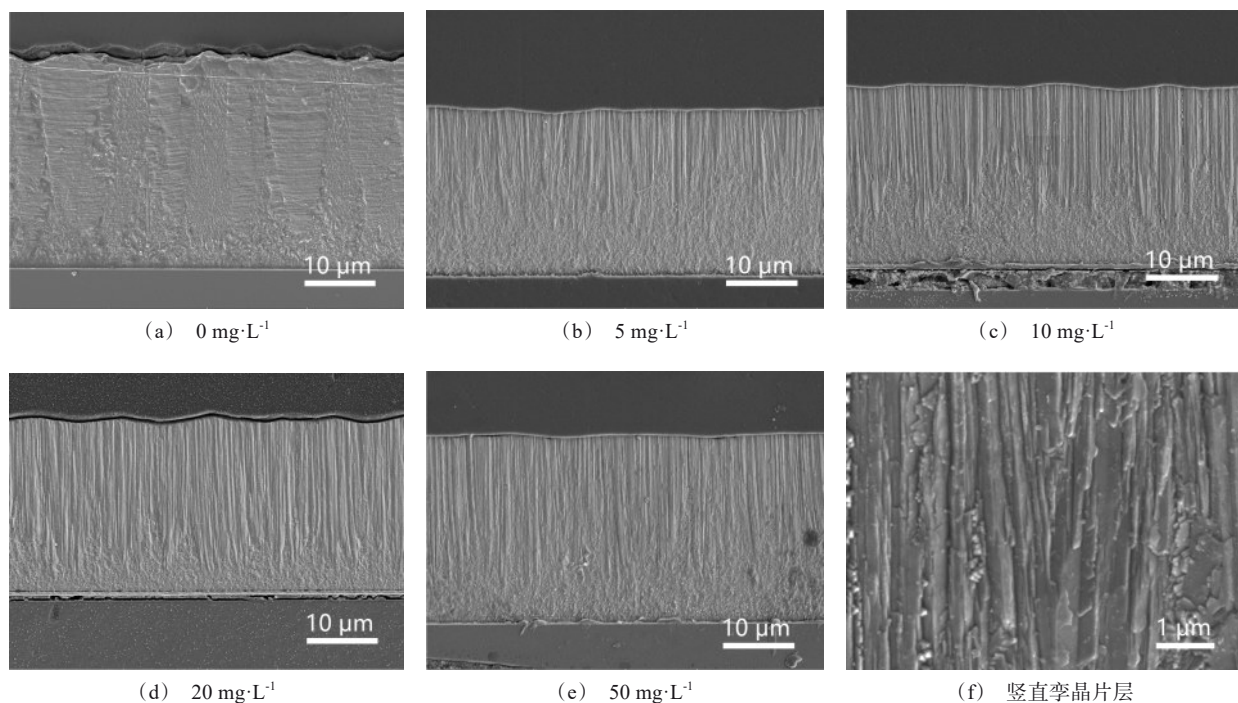


图2 不同SPS浓度下的铜镀层的截面SEM图像

Fig.2 The cross-sectional SEM images of deposited copper films fabricated with different concentrations of SPS

图3为镀层的表面EBSD取向分布图,镀层具有高度(110)择优取向。图中红色线条代表 $60^\circ \Sigma 3$  (111)共格孪晶界,黑色线条表示大角度晶界( $x > 15^\circ$ ,  $x$ 为取向角)。晶粒尺寸范围为0.12~2.0  $\mu\text{m}$ 。

为了研究SPS在电镀铜中发挥的作用,对含有SPS的铜电镀液进行了极化曲线和循环伏安测试。图4为不同SPS浓度下的极化曲线。加入SPS后,

在同一电流下,极化电位降低。随着浓度增加,极化电位正移更多,促进作用更加显著。图5为不同SPS浓度下铜镀液的循环伏安曲线。SPS浓度在5~20 mg/L范围内,还原峰的位置基本没有变化,峰值电流密度也没有变化。浓度达到50 mg/L时,还原峰电位正移,此时促进作用明显增强;峰值电流密度增加,原子沉积加快。初期原子沉积加快,会导致



过渡层厚度增加。

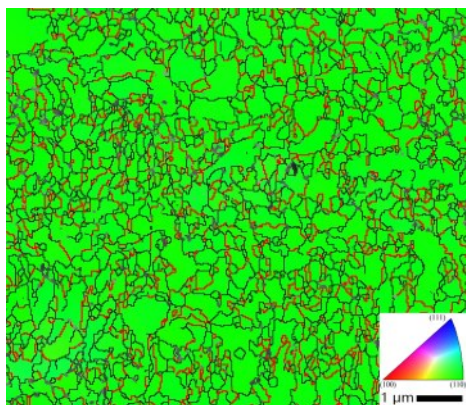


图3 孪晶铜的表面EBSD取向分布图

Fig.3 Plan-view EBSD orientation image map of nanotwinned Cu

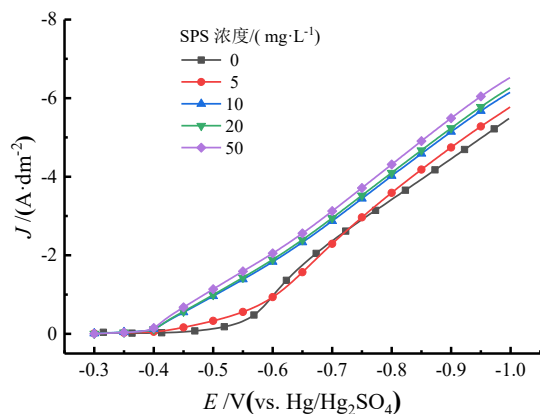


图4 不同SPS浓度下铜镀液的阴极极化曲线

Fig.4 The cathodic polarization curves of copper electrodeposition solutions with different concentrations of SPS

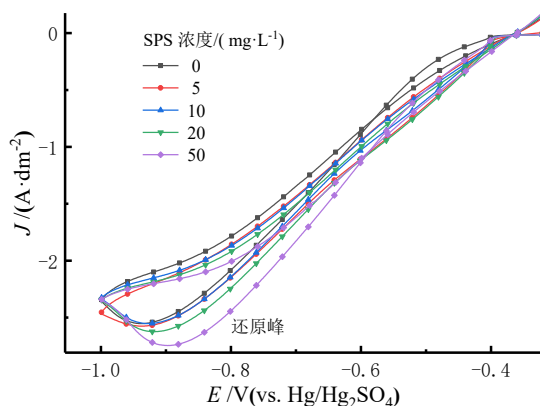


图5 不同SPS浓度下铜镀液的循环伏安曲线

Fig.5 The cyclic voltammetry curves of copper electrodeposition solutions with different concentrations of SPS

## 2.2 电流密度的影响

普遍认为,孪晶的形成和应变能的积累和释放有关<sup>[16-17]</sup>,过电位越高镀层中越容易积累应变能,因而要控制电镀时的过电位,即电流密度。图6是不同电流密度下电沉积铜膜的XRD图谱。随着电流密度增加,(111)晶面衍射峰减弱,(220)衍射峰增强。镀层始终具有(220)择优取向。镀层的沉积过程一般是二维成核<sup>[18]</sup>,而在高过电位下,(220)织构的二维形核能最小。因此,在高过电位下有利于形成(220)织构<sup>[13, 19]</sup>。

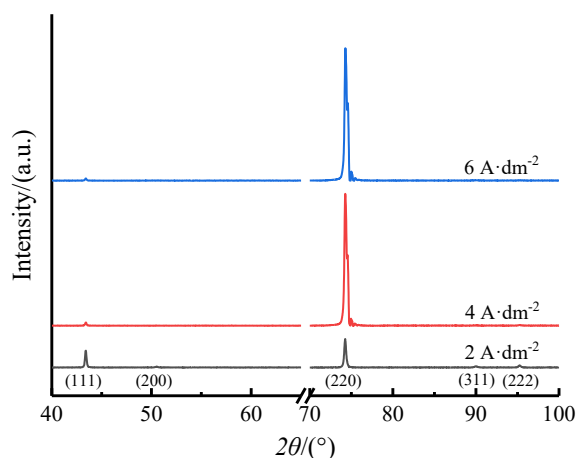


图6 不同电流密度下的铜镀层的XRD图谱

Fig.6 The XRD patterns of deposited copper films fabricated with different current density

图7为不同电流密度下的铜镀层的截面SEM图像。2 A/dm<sup>2</sup>电流密度下,竖直纳米孪晶片层的含量较少,且晶粒粗大。4 A/dm<sup>2</sup>电流密度下,竖直纳米孪晶含量增加。电流密度增大到6 A/dm<sup>2</sup>时,过渡层区域增加到20 μm以上,之后才开始生长竖直孪晶片层。

在不同电流密度下进行了恒电流计时电位测试,绘制了电位-时间曲线,如图8所示。2 A/dm<sup>2</sup>、4 A/dm<sup>2</sup>、6 A/dm<sup>2</sup>下的沉积过电位分别为-1.0 V、-1.32 V、-1.54 V。过电位太低,不利于应变能积累,不容易形成孪晶。过电位太高,形核位点增加,在电沉积的初始阶段会生长很多细小晶粒,内应力通过形成非共格晶界而不是形成孪晶界得到释放。

## 2.3 孪晶的形核机理

明胶是一种抑制剂,作为添加剂可以制备(111)择优取向纳米孪晶铜<sup>[5, 20-21]</sup>。GP是明胶的水解产物,如图2(a)所示,使用GP作为添加剂时也可以制

备出(111)取向的水平纳米孪晶片层,GP和明胶的作用效果相似。在电沉积过程中,GP吸附在阴极表

面,表面张力增加<sup>[21]</sup>,并导致晶格错排。晶格畸变增加了镀层应变能,并通过形成孪晶核释放应变能。

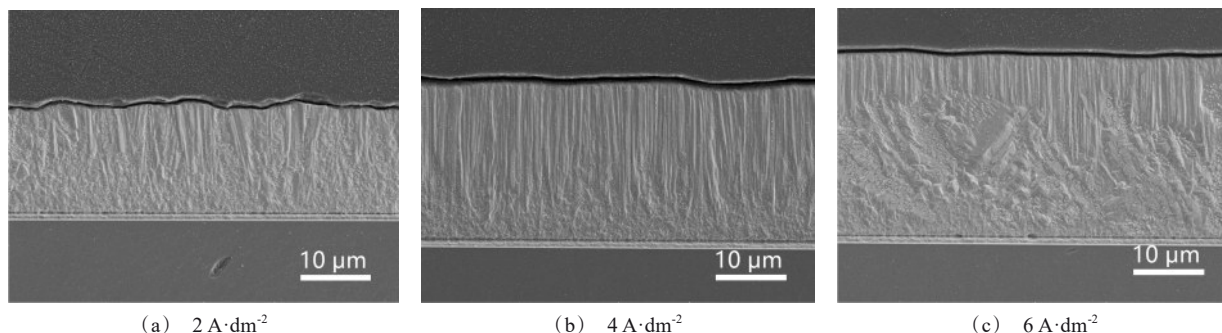


图7 不同电流密度下的铜镀层的截面SEM图像

Fig.7 The cross-sectional SEM images of deposited copper films fabricated with different current density

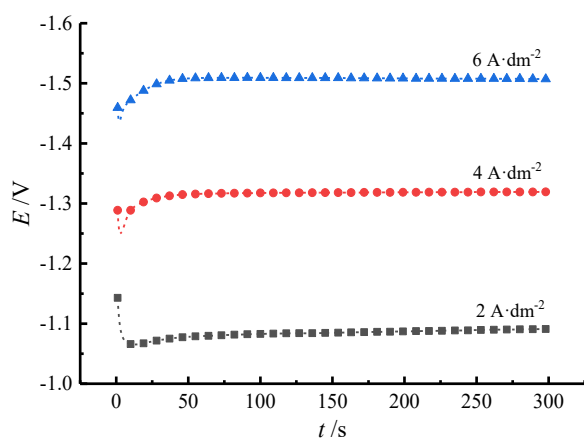


图8 不同电流密度下的电位-时间曲线

Fig.8 The potential-time curves with different current density

镀层的织构应使得应变能和表面能之和最低<sup>[22]</sup>。电镀液中加入SPS后,镀层的微观结构和择优取向发生了显著的变化,镀层呈现出高度(220)择优取向。由于铜表面活性位点有限,SPS和GP会竞争性吸附在活性位点。两种添加剂的动态相互作用下,会使得镀层的内应力比单一添加剂时更高<sup>[23]</sup>。降低应变能成为降低镀层总能量的关键。(220)晶面具有更低应变能<sup>[24]</sup>,因而(220)晶面成为择优取向。形成(220)择优取向孪晶铜使得镀层中高应力得到释放。

### 3 结论

(1) 含有SPS-GP-CI的酸性硫酸铜镀液中,SPS

加入后会使得镀层择优取向变为(220)。SPS的浓度与过渡层厚度密切相关。在SPS浓度为20 mg/L时,过渡层最薄,竖直孪晶片层比例最高。

(2) 沉积过电位太小,不能提供足够形核能形成孪晶;沉积过电位过大,应变能通过形成非共格晶界释放。在4 A/dm<sup>2</sup>电流密度下,沉积过电位为-1.32 V,此时孪晶结构最完整。

(3) SPS和GP的竞争性吸附使得镀层具有较高内应力。(220)晶面具有更低的应变能,形成(220)择优取向孪晶铜使镀层的内应力有效降低,使得镀层的应变能和表面能之和最低。

### 参考文献

- [1] Lu L, Shen Y, Chen X, et al. Ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper [J]. Science, 2004, 304 (5669): 422-426.
- [2] Shen Y F, Lu L, Lu Q H, et al. Tensile properties of copper with nano-scale twins [J]. Scripta Materialia, 2005, 52(10): 989-994.
- [3] Chen K C, Wu W W, Liao C N, et al. Observation of atomic diffusion at twin-modified grain boundaries in copper [J]. Science, 2008, 321(5892): 1066-1069.
- [4] Zhao Y, Furnish T A, Kassner M E, et al. Thermal stability of highly nanotwinned copper: The role of grain boundaries and texture [J]. Journal of Materials Research, 2012, 27(24): 3049-3057.
- [5] Jin S, Pan Q S, Lu L. Microstructure dependence of direct-current electrodeposited bulk Cu with preferentially oriented nanotwins on the current densities [J]. Acta

- Metallurgica Sinica, 2013, 49(5): 635-640.
- [6] Liu T C, Liu C M, Hsiao H Y, et al. Fabrication and characterization of (111)-oriented and nanotwinned Cu by DC electrodeposition [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(10): 5012-5016.
- [7] Sun F L, Liu Z Q, Li C F, et al. Bottom-up electrodeposition of large-scale nanotwinned copper within 3D through silicon via [J]. *Materials (Basel)*, 2018, 11(2): 319.
- [8] Hsiao H Y, Liu C M, Lin H W, et al. Unidirectional growth of microbumps on (111)-oriented and nanotwinned copper [J]. *Science*, 2012, 336(6084): 1007-1010.
- [9] Chiu W L, Liu C M, Haung Y S, et al. Formation of nearly void-free Cu<sub>3</sub>Sn intermetallic joints using nanotwinned Cu metallization [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104: 171902.
- [10] Tseng I H, Shie K C, Lin B T H, et al. Electromigration in 2  $\mu\text{m}$  redistribution lines and Cu-Cu bonds with highly <111>-oriented nanotwinned Cu [C]// 2020 IEEE 70th Electronic Components and Technology Conference (ECTC). 2020: 479-484.
- [11] Andrews P V, West M B, Robeson C R. The effect of grain boundaries on the electrical resistivity of polycrystalline copper and aluminium [J]. *Philosophical Magazine*, 1969, 19(161): 887-898.
- [12] Cui B Z, Han K, Xin Y, et al. Highly textured and twinned Cu films fabricated by pulsed electrodeposition [J]. *Acta Materialia*, 2007, 55(13): 4429-4438.
- [13] Chan T C, Chueh Y L, Liao C. Manipulating the crystallographic texture of nanotwinned Cu films by electrodeposition [J]. *Crystal Growth & Design*, 2011, 11(11): 4970-4974.
- [14] Zhang J M, Xu K W, Ji V. Dependence of strain energy on the grain orientations in an FCC-polycrystalline film on rigid substrate [J]. *Applied Surface Science*, 2002, 185(3-4): 177-182.
- [15] Li S J, Zhu Q S, Zheng B D, et al. Nano-scale twinned Cu with ultrahigh strength prepared by direct current electrodeposition [J]. *Materials Science and Engineering A*, 2019, 758: 1-6.
- [16] Sun F L, Gao L Y, Liu Z Q, et al. Electrodeposition and growth mechanism of preferentially orientated nanotwinned Cu on silicon wafer substrate [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2018, 34(10): 1885-1890.
- [17] Xu D, Kwan W L, Chen K, et al. Nanotwin formation in copper thin films by stress/strain relaxation in pulse electrodeposition [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(25): 254105.
- [18] Winand R. Electrocrystallization - theory and applications [J]. *Hydrometallurgy*, 1992, 29(1-3): 567-598.
- [19] Kremmer K, Yezerska O, Schreiber G, et al. Interplay between the deposition mode and microstructure in electrochemically deposited Cu thin films [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(17): 6698-6706.
- [20] Jin S, Cheng Z, Pan Q S, et al. Effect of electrolyte additive concentration on microstructure of direct-current electrodeposited nanotwinned Cu [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2016, 52(8): 973-979.
- [21] Zhu Q S, Zhang X, Li S J, et al. Communication-electrodeposition of nano-twinned Cu in void-free filling for blind microvia of high density interconnect [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 166(1): D3097-D3099.
- [22] Zhu Q S, Zhang X, Li S J, et al. Communication—Electrodeposition of nano-twinned Cu in void-free filling for blind microvia of high density interconnect [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 166(1): D3097-D3099.
- [23] Zhang J M, Xu K W, Zhang M Y. Theory of abnormal grain growth in thin films and analysis of energy anisotropy [J]. *Acta Physica Sinica*, 2003(5): 1207-1212.
- [24] Sung M, Kim H C, Lim T, et al. Effects of organic additives on grain growth in electrodeposited Cu thin film during self-annealing [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(13): D805-D809.