

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.12.009

## 新型酸铜电镀加速剂 MA 的应用研究

兰岚<sup>1</sup>, 王翀<sup>1\*</sup>, 王朋举<sup>2</sup>, 明小强<sup>2</sup>, 朱永康<sup>3</sup>, 黄清华<sup>3</sup>, 何为<sup>1</sup>, 周国云<sup>1</sup>

(1. 中国电子科技大学材料与能源学院, 四川 成都 610054; 2. 江苏铭丰电子材料有限公司, 江苏常州 213300; 3. 奈电软性科技电子(珠海)有限公司, 广东 珠海 519040)

**摘要:** 酸性电镀铜是重要的电子互连制造技术之一。为解决其工业生产过程中, 聚二硫二丙烷磺酸钠 (SPS) 和 3-巯基-1-丙烷磺酸钠 (MPS) 稳定性欠佳, 导致镀液老化, 使添加剂监控失效、镀液均镀能力下降和镀层结瘤等问题, 通过电化学实验、定量分析实验和电镀实验, 研究了巯基丙烷磺酸络二铜 (MA) 作为电子互连中酸铜电镀加速剂的特性。结果表明, MA 能够直接替代原配方中的 SPS 和 MPS, 作为酸铜加速剂使用, 且工作浓度更低, 具有更宽的 CVS 分析线性区间, 能够提供更准确的定量分析结果, 在微通孔保型电镀中表现出良好的均镀能力, 并能实现微盲孔的超级填充, 不改变铜镀层的金相织构等, 展现出广阔的应用前景。

**关键词:** 电镀铜添加剂; 加速剂; 浓度分析; 均镀能力; 巯基丙烷磺酸络合物

中图分类号: TQ153.14

文献标识码: A

## Application research of new acid copper electroplating accelerator MA

Lan Lan<sup>1</sup>, Wang Chong<sup>1\*</sup>, Wang Pengju<sup>2</sup>, Ming Xiaoqiang<sup>2</sup>, Zhu Yongkang<sup>3</sup>,  
Huang Qinghua<sup>3</sup>, He Wei<sup>1</sup>, Zhou Guoyun<sup>1</sup>

(1. School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China; 2. Jiangsu Mingfeng Electronic Materials Technology Co., Ltd., Changzhou 213300, China; 3. Netron Soft-Tech (Zhuhai) Co., Ltd., Zhuhai 519040, China)

**Abstract:** Acid copper electroplating is the most essential technology for the interconnects production. In order to solve the problems of additive monitoring failure, throwing ability of plating solution decreases and coating nodulation while plating solution is aging in acid copper plating caused by the poor chemical stability of SPS and MPS, bi-Cu-mercapto-propane-sulphonate complex (MA) was invited as the accelerator. The accelerating properties and electroplating performance of MA were studied by electrochemical and electroplating experiments. The results show that MA can directly replace SPS and MPS in the original formula, and can be used as an acid copper accelerator with a lower working concentration, a wider linear range of CVS analysis, and more accurate quantitative analysis results. It shows good throwing ability in conformal electroplating, and can realize super filling of micro-blind vias without changing the metallographic texture of copper plating, showing broad application prospects.

**Keywords:** copper electroplating additives; accelerator; concentration analysis; throwing power; mer-

收稿日期: 2023-02-22

修回日期: 2023-05-18

作者简介: 兰岚(1998—), 女, 硕士研究生, email: 2855965156@qq.com

\*通信作者: 王翀(1981—), 副教授, email: wangchong@uestc.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22172020)和专项项目(22241201), 珠海市创新创业团队项目(ZH0405190005PWC)及珠海市科技计划项目(ZH22044702190033HJL)

## capto-propane-sulphonate complex

酸铜电镀是目前电子工业中制造芯片、封装基板、印制电路板等器件中高密度微纳互连的唯一方案<sup>[1-2]</sup>,有机添加剂在其中起到关键的作用<sup>[3-7]</sup>。聚二硫二丙烷磺酸钠 (SPS) 和 3-巯基-1-丙烷磺酸钠 (MPS) 及其衍生物等,是电镀铜中常用的加速剂<sup>[8-9]</sup>,不但起到促进晶核形成和细化晶粒的作用<sup>[10-11]</sup>,还协同镀液中其它组分实现微纳孔的超级填充<sup>[12]</sup>。在实际工业生产中,铜镀液需要不间断的维护工作,否则会出现镀液老化、均镀能力下降等现象,严重影响镀层质量<sup>[13]</sup>。大量实践表明,加速剂是镀液配方中浓度最低、波动最大的组分,是造成镀液性能劣化的首要因素。特别是以 SPS 为加速剂的镀液,在长期使用后往往出现加速剂浓度大幅度超标的奇怪现象,这可能与 SPS 在作用过程中产生大量副产物有关。

为破解加速剂在镀液中的变化之谜,前人进行了大量电化学和界面化学实验,试图说明加速剂的界面作用机制。电化学实验表明,加速剂 SPS、MPS 等能够降低抑制剂产生的极化过电位,起到增大沉积电流的作用,且  $\mu\text{g/L}$  量级的 MPS 即能够产生与  $\text{mg/L}$  量级的 SPS 相当的去极化作用。Dianat A 等<sup>[14]</sup>和 Broekmann P 等<sup>[15]</sup>研究了加速剂在铜电极表面的吸脱附行为,发现 SPS 和 MPS 在电镀铜过程中会相互转化,由此推测镀液性能劣化是 SPS 分解为 MPS 的结果。Kondo K 等<sup>[16]</sup>和 Cho S K 等<sup>[17]</sup>通过旋转圆盘实验,发现电镀铜过程中有电化学活性的中间体生成,而 MPS 和 SPS 自身均没有电化学活性。Garcia C E 等<sup>[18]</sup>进一步通过 NMR 指认出铜电极表面形成了一种 Cu(I)-磺酸盐配合物。此后,学术界一般认可 Cu(I)MPS, 结构如图 1(a) 所示,是酸铜电镀中直接在电化学界面上起到去极化作用的物质。Schmidt K G 等<sup>[19]</sup>利用电化学极化和电镀实验,也证实了该物质的浓度与铜电镀速率正相关。

在此前的研究中,作者发现这种“真正”的加速剂化学结构实为图 1(b) 所示的 Cu(II)MPSCu(I) (简称为 MA) 的二铜络合结构,利用化学方法合成并分离出纯物质,用 MALDI-TOF 在工业镀槽中指出它的存在<sup>[20]</sup>。作者因此推测,直接加入 MA 作为加速剂使用,能够避免加速剂作用过程中副产物

的积累,从而避免出现浓度超标,无法对镀液进行精准监控的现象。本文主要通过实验展示了 MA 具有较宽的 CVS 线性定量分析范围,较平稳的电镀消耗速率,能够直接作为加速剂应用于微通孔电镀和微盲孔填充,且不影响镀层的织构,具有在酸铜电镀中取代 SPS 等的广阔应用前景。

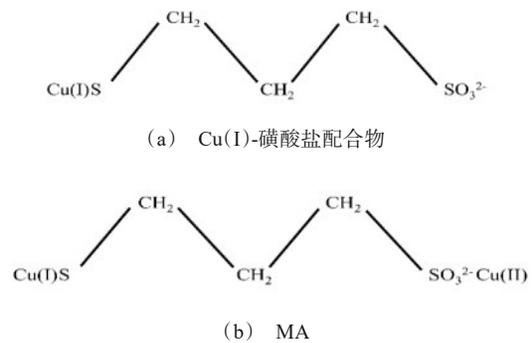


图1 Cu(I)-磺酸盐配合物及 MA 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of Cu (I) -sulfonate complex and MA

## 1 实验方法

### 1.1 试剂和镀液

实验中主要试剂  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (AR, 广州金华大化学试剂厂)、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  (AR, 北京化工厂)、 $\text{HCl}$  (AR, 北京化工厂)、PEG8000 (AR, 成都科龙化工试剂厂)、SPS (99%, 江苏梦得有限公司) 均未经进一步纯化,直接使用。MA 依照文献<sup>[20]</sup>制备,整平剂依照文献<sup>[21]</sup>制备,抑制剂母液由 PEG8000 配制,浓度为  $100 \text{ g/L}$ ,整平剂母液浓度为  $10 \text{ g/L}$ ,加速剂母液由 MA 配制,浓度为  $1 \text{ g/L}$ 。实验所用溶液均用去离子水配制,主要溶液配方如表 1 所示。

### 1.2 恒电流的计时电位注入实验

取  $250 \text{ mL}$  镀液 1,用三电极体系(阴极为铂丝电极,参比电极为带饱和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  盐桥的  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$  参比电极,工作电极为 Pt 旋转圆盘电极),在电化学工作站上采用电流恒为  $2 \text{ A/dm}^2$  的计时电流法,电极转速为  $4000 \text{ r/min}$ ,恒电流极化  $350 \text{ s}$  时向镀液中注入  $0.75 \text{ mL}$  抑制剂母液,在  $450 \text{ s}$  时再注入  $0.5 \text{ mL}$  加速剂 MA。

表1 实验所用镀液组成

Tab.1 Bath formula for the experiments

溶液	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O/ (g·L <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / (g·L <sup>-1</sup> )	Cl/ (mg·L <sup>-1</sup> )	PEG8000/ (mg·L <sup>-1</sup> )	加速剂 MA/ (mg·L <sup>-1</sup> )	整平剂/ (mg·L <sup>-1</sup> )
镀液1	75	220	70	0	0	0
镀液2	75	220	70	300	0.5	0
镀液3	240	240	60	500	1.0	5
镀液4	190	90	60	300	0.5	8

### 1.3 CVS定量分析实验

在250 mL镀液1中加入0.75 mL抑制剂母液,同样以三电极体系在电化学工作站上设置CV扫描,初始电位为0 V,扫描范围:-0.6 V~0.8 V,扫描速率为0.1 V/s。在上述镀液中再加入0.5 mL加速剂MA,在相同条件下进行CV扫描。

另取250 mL镀液1,加入12.5 mL抑制剂母液和0.2 mL整平剂母液,CV扫描同上所述。分别记录加速剂MA加入量分别为0.025 mL、0.05 mL、0.075 mL、0.05 mL、0.125 mL、0.25 mL、0.375 mL、0.5 mL、0.75 mL、1.0 mL、1.25 mL时铜的剥离峰面积 $Q$ ,以加速剂浓度对 $Q$ 做图,并进行线性拟合,得到加速剂MA浓度标准曲线。

### 1.4 电镀实验

#### 1.4.1 霍尔槽实验

将抛光的黄铜测试片依次进行除油、微蚀、酸浸等前处理,然后将其作为阴极在镀液2中实施电镀。磷铜片作为阳极,水浴控制镀液温度为25 °C,设置1 A电流下电解10 min,鼓气流量为1 L/min。电镀完成后,清洗黄铜片,并用0.1%苯并三氮唑溶液进行抗氧化处理,热风吹干。

#### 1.4.2 盲孔电镀实验

盲孔测试板由PCB板厂经激光钻孔、活化、化学沉铜等步骤加工后,抽真空保存。电镀实验前经除油、微蚀、酸浸等前处理,在哈林槽中以1.5 L镀液3实施电镀。以带涂层的钛网作阳极,水浴控制镀液温度为25 °C,电流密度为2 A/dm<sup>2</sup>,电镀时间为50 min,空气搅拌气流量为1 L/min。电镀完成后立即清洗测试板,并用0.1%苯并三氮唑溶液进行抗氧化处理,热风吹干。

#### 1.4.3 通孔电镀实验

通孔测试板前处理同盲孔测试板,镀液换为高酸低铜的镀液4,其他设置同盲孔板电镀。

### 1.5 电镀效果评价

在上述电镀后的盲孔、通孔测试板上取样制作金相切片,采用氨水-双氧水微蚀出晶界后,用光学显微镜观察微孔内的电镀情况和镀层截面的结晶情况。结合SEM、XRD对镀层表面形貌和晶面取向的测试,对比分析加速剂MA与传统加速剂SPS对镀层影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 加速剂MA的电化学及定量分析

图2是在阴极极化电流恒定为2 A/dm<sup>2</sup>时,电位随添加剂加入而变化的情况。镀液1的沉积电位在-0.537 V,当加入0.3 g/L PEG时,沉积电位立即下降到-0.743 V,并迅速达到稳定。再加入MA,铜沉积电位在190 s内即可达到添加剂吸附平衡的稳定状态,但SPS一般需要300 s以上才能够达到稳定,且沉积电位也较低<sup>[22]</sup>。这说明SPS在电沉积过程中还需要经过一系列复杂的反应,才能够累积足够量的加速物质,而MA本身就是具有加速功能的分子,只需要在界面累积到一定浓度,即可在铜界面上达到吸附平衡。

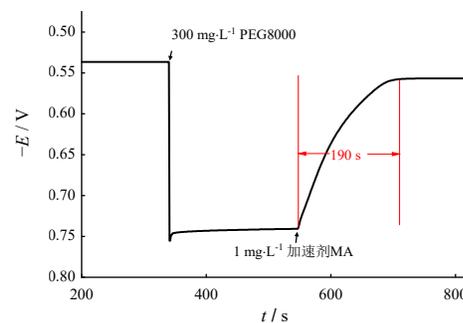


图2 加入PEG8000和MA时恒电流曲线

Fig.2 Chronopotentiometry curve with addition of PEG8000, MA

准确分析镀液中添加剂的浓度对于管控电镀工艺非常重要。循环伏安剥离(cyclic voltammetry stripping, CVS)方法能够分别对酸性电镀铜中抑制剂、加速剂和整平剂的浓度进行定量分析,是业内的标准方法<sup>[23]</sup>。而当前研究对加速剂的界面作用机制尚不明确,另外一方面SPS并非“真正”的加速物质,因此采用CVS方法对镀液中SPS进行定量分析,有较大的理论误差和较差的重现性,但就目前的化学分析技术,CVS方法仍然是分析镀液复杂环境中微量添加剂浓度的最优解。

图3为加入了添加剂的酸铜镀液的CVS循环曲线,其中正向扫描时Pt电极上沉积的铜全部氧化溶解,形成阳极峰,阳极峰面积正比于阴极扫描时沉积在Pt电极上铜的物质的量,因而常以阳极峰面积来评价添加剂的阴极极化或去极化能力。当添加剂浓度在特定的范围内时,可采用工作曲线法对添加剂进行定量分析。从图3可以看出,当镀液中存在MA时,阴极扫描曲线位于抑制剂的下方,并且对应的铜阳极剥离峰面积显著增加,说明MA在镀液中起到了明显的去极化作用。常规的加速剂定量分析采用修正线性近似技术<sup>[24]</sup>(Modified Linear Approximation Technique, MLAT),半经验地认为SPS浓度在0.1 mg/L~0.5 mg/L范围内,与剥离峰面积间存在线性关系,通过标准液加入法即可计算稀释后的镀液中SPS的浓度。

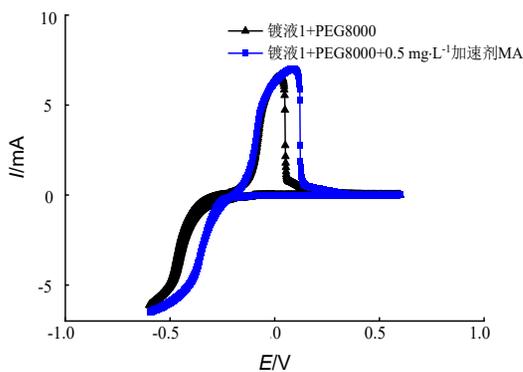


图3 加速剂MA加入前后的循环伏安曲线

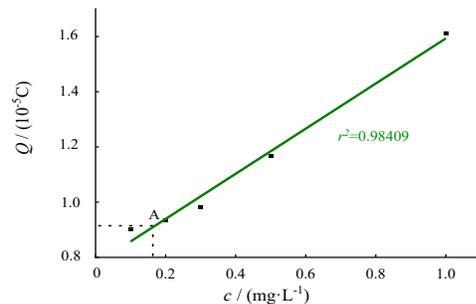
Fig.3 Cyclic voltammetry curves before and after addition of accelerator MA

图4为CVS实验得到的加速剂MA的浓度标准曲线。由图4可知,实验所合成加速剂MA在100 μg/L~1 mg/L下具有较好的线性关系, R<sup>2</sup>可达

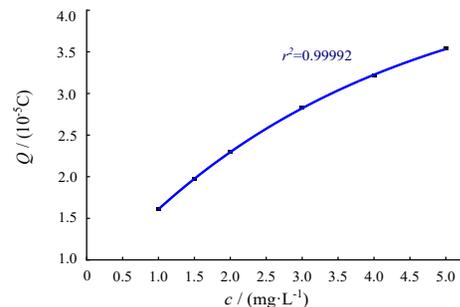
0.98409。而当加速剂浓度提高到1.5 mg/L以上时, MA浓度与沉积铜量间关系可用指数方程来表达,这可能是由于MA在铜电极表面的多层吸附作用引起的<sup>[25]</sup>。具体数量关系如公式(1)所示。

$$\begin{cases} Q=0.0192+0.0202c & 0 < c < 1 \text{ mg/L} \\ Q=-0.258 \times e^{-\frac{c}{3.7566}}+0.306 & 1 \text{ mg/L} < c < 3 \text{ mg/L} \end{cases} \quad (1)$$

式中:  $Q$ 为铜剥离峰的电荷量,单位C;  $c$ 为镀液中加速剂MA的浓度,单位mg/L。



(a) 加速剂MA低浓度标准曲线



(b) 加速剂MA高浓度标准曲线

图4 以CVS法测定的加速剂MA浓度标准曲线

Fig.4 The concentration standard curve of accelerator MA by CVS method

作为对比,采用同样的镀液1,以上述方法测试新配制SPS浓度为1 mg/L的镀液的铜剥离峰电荷量 $Q$ ,以图4(a)中浓度标准曲线进行浓度标定,如A点所示,1 mg/L SPS所产生的去极化作用与167 μg/L MA相当。在实际电镀生产中,以CVS方法定量分析SPS浓度的线性区间约在0.05 mg/L~0.5 mg/L,对比图4曲线中,MA定量分析的浓度区间0.1 mg/L~5 mg/L,可见,以MA作为加速剂,其浓度的可定

量分析范围更宽,有利于更加精确控制镀液中加速剂的浓度,以便及时补充,具有较好的可操作性。例如,当分析一个含有高浓度 3 mg/L 加速剂 MA 的镀液中 MA 的消耗速率时,该槽中以 2 A/dm<sup>2</sup> 电镀 15 min,鼓气流量为 1 L/min,依照图 4 中标准曲线进行定量分析,可得到镀液中剩余 MA 浓度为 1.69 mg/L,换算得到 MA 消耗速率为 0.65 mg/(A·h)。考虑到加速剂除电沉积外还会因化学反应和带出而消耗,且镀槽中 MA 运行浓度远低于 3 mg/L 等因素,MA 的真实消耗速率会更低。以此推测在一个 6000 L 的电解槽中,进行一次 PCB 的全板电镀后需补充 MA 总量小于 2 g。

### 2.2 电镀实验分析

酸性电镀铜制造互连器件中常需要完成沟槽、通孔或者柱状盲孔等孔槽结构的填充,从而构建铜线路和层间互连结构<sup>[26]</sup>。为了进一步研究加速剂 MA 在电子电路互连中的应用,以 MA 作为加速剂进行了霍尔槽实验、电镀盲孔实验以及电镀通孔实验。图 5(a)为电镀填通孔图,可以看出,以 MA 为加速剂填充高厚径比(孔深:孔径=10:1)的通孔时,仍能够实现 72% 的 TP 值(通孔填充效率)。图 5(b)为电镀填盲孔图,可以看出以 MA 作为加速剂,可以实现较好的盲孔填充效果。图 5(c)和图 5(d)为霍尔槽实验所得黄铜片,可以看出,由 MA 和 SPS 作为加速剂施镀,所得黄铜片表面均平整光亮,表面都没有烧焦现象的出现,说明在电镀中 MA 能够替代 SPS 作为加速剂使用。

由图 5(c)和(d)可以看出,加速剂 MA 在实际电镀过程中能够实现较为理想的电镀效果,与 SPS 的基本一致。

### 2.3 镀层结构分析

图 6(a)和图 6(b)分别为以 MA 或 SPS 作为加速剂,实施电镀后的表面 SEM 图。由图 6 可知,利用 MA 或 SPS 作为加速剂实施电镀时,两者镀层形貌没有显著的区别,但 MA 作为加速剂,实施电镀所得镀层表面稍显平整,而利用 SPS 实施电镀所得镀层表面观察到一些小的铜颗粒。

图 7(a)和图 7(b)分别为以 SPS 或 MA 作为加速剂,实施电镀后的截面金相显微镜图。由图 7 可以看出,利用 SPS 作为加速剂实施电镀的镀层截面,相较于加速剂 MA 的晶粒更大,以 MA 实施电镀,其镀层晶粒更为致密。

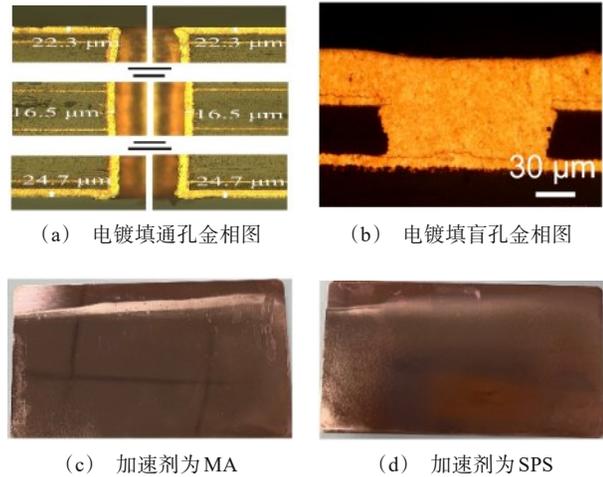


图 5 以加速剂 MA 施镀的通、盲孔金相图及分别以 SPS 和 MA 作为加速剂施镀的霍尔槽镀片

Fig.5 Metallographic diagram of through-hole and blind hole electroplated with accelerator MA, Hall groove electroplating brass plate electroplated with accelerator MA or SPS

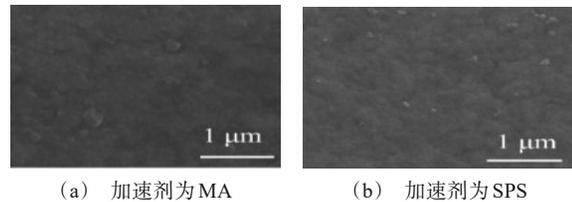


图 6 以 MA 或 SPS 作为加速剂时镀层表面 SEM 图  
Fig.6 SEM image of the coating surface electroplated MA and SPS as accelerator

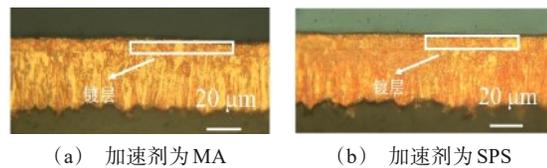


图 7 以 SPS 或 MA 作为加速剂时镀层的截面金相图  
Fig.7 Cross-sectional metallographic diagram of the coating MA and SPS as accelerator

图 8 为分别以 MA、SPS 作为加速剂,实施电镀后的镀层 XRD 图。利用 MA 与 SPS 作为加速剂实施电镀所得镀层的 XRD 谱图基本一致,二者对镀层晶体取向影响无显著区别,但 MA 镀层的(111)主峰强度稍高、半峰宽稍宽,说明 MA 镀层中铜晶粒结晶取向更好、粒度更细,其结论与 SEM 分析一致。

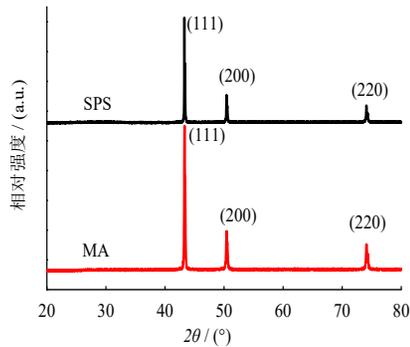


图8 以MA及SPS作为加速剂实施电镀所得镀层XRD图

Fig.8 XRD plots of the electroplated copper coatings with MA and SPS as accelerator

图9为利用MA或SPS作为加速剂电镀所得镀层的织构计算,利用织构计算能够更直观看出不同电镀方案对镀层结晶特性的影响,用织构计算公式对所得XRD测试结果进行分析<sup>[27]</sup>,具体公式如式(2)所示:

$$TC = I(\theta)/I(\theta_0) \quad (2)$$

式中:TC为织构度,数值越大,表明镀层在该晶面越具有优势取向; $I(\theta)$ 为所计算晶面的衍射峰强度; $I(\theta_0)$ 为所选基准晶面的衍射峰强度。以(220)晶面的衍射峰为基准峰进行计算,图9为计算结果,可以看出,两者均以(111)晶面为优势取向,晶体织构基本一致。

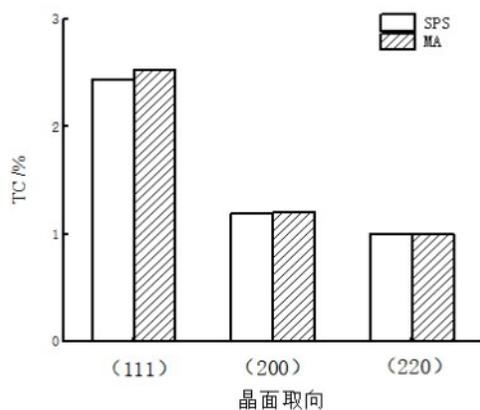


图9 以MA及SPS作为加速剂镀层的结晶织构度变化  
Fig.9 Changes in crystal texture of coatings with MA and SPS as accelerator

根据上述镀层结构与形貌表征可知,利用MA与SPS作为加速剂实施电镀,对镀层结晶特性影响不大,相较于SPS,以MA作为加速剂实施电镀,所

得镀层表面稍显平整,晶粒也较为致密,这可能与加速剂中间体能够吸附在电极表面直接作用,不经过其他前置反应就能发挥作用有一定的关系。

### 3 结论

巯基丙烷磺酸络二铜MA在酸性铜镀液中展现出极化作用,相较于SPS的副反应更少,标准曲线具有更宽的线性区间,可分析性更强,因而在实际电镀生产过程中,能够实现更好的监控与更精准的补充。MA替代SPS也不会改变镀层结晶特性。MA镀液具有良好的均镀能力,能够满足电子互连中微通孔电镀和微盲孔填充的需求。因此,MA是一种具有应用前景的电镀铜用加速剂。

### 参考文献

- [1] 叶成苗,丁运虎,徐九生,等. 硫酸盐型滚镀厚铜研究[J]. 材料保护, 2021, 54(12): 111-114.
- [2] 张志梁,张迎. 钢铁基体无预镀直接强酸性镀铜工艺[J]. 材料保护, 2021, 54(7): 89-92.
- [3] 高岩,王欣平,何金江,等. 集成电路用磷铜阳极及相关问题研究[J]. 中国集成电路, 2011, 20(11): 64-69, 79.
- [4] Bandas C D, Rooney R T, Kirbs A, et al. Interfacial level-accelerator interactions in Cu electrodeposition[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168(4): 42501.
- [5] Tan M, Harb J N. Additive behavior during copper electrodeposition in solutions containing Cl<sup>-</sup>, PEG and SPS[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003, 150(6): C420-C425.
- [6] 杜荣斌,刘励昀,吴夏,等. 添加剂N,N-二乙基硫脲,PEG,Cl<sup>-</sup>对高抗拉电解铜箔电结晶行为的影响[J]. 材料保护, 2021, 54(4):7-14.
- [7] 曾绍海,林宏,陈张发,等. 55 nm 双大马士革结构中电镀铜添加剂的研究[J]. 复旦学报(自然科学版), 2018, 57(4): 504-508, 516.
- [8] Akolkar R, Landau U. A time-dependent transport-kinetics model for additive interactions in copper interconnect metallization[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(11): C702-C711.
- [9] 窦维平. 利用电镀铜填充微米盲孔与通孔之应用[J]. 复旦学报(自然科学版), 2012, 51(2): 131-138, 259-260.
- [10] 彭佳,程骄,王翀,等. PCB电镀铜添加剂作用机理研究进展[J]. 电镀与精饰, 2016, 38(12): 15-22.
- [11] 王赵云,金磊,杨家强,等. 高密度互连印制电路板孔金

- 属化研究和进展[J]. 电化学, 2021, 27(3): 316-331.
- [12] 吴依彩, 毛子杰, 王翀, 等. 高端电子制造中电镀铜添加剂作用机制研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2021, 51(11): 1474-1488.
- [13] 苏亚东. 电沉积对铜晶粒生长的调控及其在电子互连中的应用[D]. 成都: 电子科技大学, 2020.
- [14] Dianat A, Yang H L, Bobeth M, et. al. DFT study of interaction of additives with Cu(111) surface relevant to Cu electrodeposition[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2018, 48(2): 211-219.
- [15] Broekmann P, Fluegel A, Emnet C, et. al. Classification of suppressor additives based on synergistic and antagonistic ensemble effects[J]. Electrochimica Acta, 2011, 56(13): 4724-4734.
- [16] Kondo K, Matsumoto T, Watanabe K. Role of additives for copper damascene electrodeposition experimental study on inhibition and acceleration effects[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(4): C250-C255.
- [17] Cho S K, Kim H C, Kim M J, et. al. Voltammetric observation of transient catalytic behavior of SPS in copper electrodeposition-its interaction with cuprous ion from comproportionation[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(8): D428-D433.
- [18] Garcia C E, Wong E H, Barkey D P. NMR spectral studies of interactions between the accelerants SPS and MPS and copper chlorides[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2011, 158(3): D143-D148.
- [19] Schmidt K G, Schmidt R, Gaida J, et. al. Chain length variation to probe the mechanism of accelerator additives in copper electrodeposition[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2019, 21(30): 16838-16847.
- [20] 王翀, 兰岚, 彭川, 等. 电镀铜加速剂及合成方法及应用: CN, CN113956479B[P]. 2022-01-21
- [21] Zheng L, He W, Zhu K, et. al. Investigation of poly (1-vinyl imidazole co 1, 4-butanediol diglycidyl ether) as a leveler for copper electroplating of through-hole[J]. Electrochimica Acta, 2018, 283: 560-567.
- [22] 向静. 封装基板互连结构电沉积铜机理与应用研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2018.
- [23] 何为. 印制电路与印制电子先进技术(下)[M]. 北京: 科学出版社, 2016.
- [24] 孙世刚. 电化学测量原理和方法[M]. 厦门: 厦门大学出版社, 2021.
- [25] 赖志强. 高速电镀铜构建印制电路互连微孔的研究与应用高速电镀铜构建印制电路互连微孔的研究与应用[D]. 成都: 电子科技大学, 2020.
- [26] 朱凯. 金属沉积构建电子元件电气互连结构的研究与应用[D]. 成都: 电子科技大学, 2019.
- [27] 王森林, 洪亮亮. 关于XRD计算镀层织构公式的辨析[J]. 华侨大学学报(自然科学版), 2008, 103(3): 476-478.