

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.03.0014

PEG 在电子电镀铜中的作用机制及应用

杨彦章^{1,2}, 陈志华², 钟上彪², 叶绍明³, 刘彬云^{1,2*}, 詹东平⁴

(1. 广东光华科技股份有限公司, 广东 汕头 515061; 2. 光华科学技术研究院(广东)有限公司, 广东 广州 511400;
3. 广东东硕科技有限公司, 广东 广州, 510288; 4. 厦门大学 化学化工学院, 福建 厦门 361005)

摘要: 电镀铜是电子工业中不可或缺的工艺, 广泛应用于印刷电路板、集成电路等电子元件的线路互联制造, 铜镀层质量对产品性能和可靠性至关重要。聚乙二醇(PEG)是电镀铜工艺的重要添加剂之一, 能改善镀层质量和性能, 显著提升电镀产品应用可靠性。本文综述 PEG 在电镀铜中的作用机制, 包括对铜离子还原、镀液性质和铜晶粒生长的影响, 以及对铜镀层性能的多方面改善效应。同时, 对比不同类型 PEG 衍生物和类似物的应用效果, 并对未来研究方向进行了展望。

关键词: PEG(聚乙二醇); 电镀铜; 作用机制; 电镀性能

中图分类号: TG172

文献标识码: A

The mechanism and application of PEG in electronic electroplating of copper

Yang Yanzhang^{1,2}, Chen Zhihua², Zhong Shangbiao², Ye Shaoming³,
Liu Binyun^{1,2*}, Zhan Dongping⁴

(1. Guangdong Guanghua Sci-Tech Co., Ltd., Shantou 515061, China; 2. Guanghua Science and Technology Research Institute (Guangdong) Co., Ltd., Guangzhou 511400, China; 3. Guangdong Dongshuo Technology Co., Ltd., Guangzhou 510288, China; 4. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Copper electroplating is an indispensable process in the electronics industry, widely used in the manufacture of interconnections for printed circuit boards, integrated circuits and other electronic components. The quality of the electroplated copper layer is crucial to product performance and reliability. Polyethylene glycol (PEG) is one of the key additives in copper electroplating processes, which can improve the quality and performance of the coating, significantly enhancing the application reliability of electroplated products. This paper reviews the mechanism of PEG in copper electroplating, including its effects on copper ion reduction, electrolyte properties, and copper grain growth, as well as its multi-faceted improvement effects on coating performance. Furthermore, the applications of different PEG derivatives and analogues are compared, and future research directions are prospected.

收稿日期: 2024-09-16

修回日期: 2024-12-18

作者简介: 杨彦章(1989—), 男, 博士, 中级工程师, 研究方向为电子化学品的研发, email: yangyanzhang@ghitech.com

通信作者: 刘彬云, email: beston@ghitech.com

基金项目: 广东省重点领域研发计划(项目编号 2023B0101040002)

引用信息: 杨彦章, 陈志华, 钟上彪, 等. PEG 在电子电镀铜中的作用机制及应用[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(3): 96-105.
Yang Yanzhang, Chen Zhihua, Zhong Shangbiao, et al. The mechanism and application of PEG in electronic electroplating of copper[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(3): 96-105.

Keywords: PEG (polyethylene glycol); electroplated copper; mechanism of action; electroplating performance

铜镀层在电子工业中扮演着至关重要的角色,其应用范围广泛,涵盖了从印刷电路板到集成电路,再到电子连接器等各种电子元件的制造^[1-2]。在印刷电路板中,铜镀层作为导电层,构成精细的电路图案,连接各个元件;它还能填充通孔、埋孔和盲孔,实现层间线路互联。在集成电路中,铜镀层则用于制造芯片内部的互连线路,实现芯片内部各个元件之间的信息传递,以及芯片封装的引脚,连接芯片与外部电路。除了作为基础材料,铜镀层还被用来提高电子元件的性能。例如,电镀铜可以作为电磁屏蔽层,有效阻挡电磁波的干扰,确保电子设备的正常工作;它也可以用于提高电子元件的散热性能,避免因温度过高而导致元件损坏。此外,镀铜还能增强银、镍等其它金属镀层的导电性和抗氧化性,延长元件的使用寿命;它也应用于电池电极材料的制造,以及作为其他表面处理工艺的内层。

铜镀层作为电子制造领域的核心工艺,其镀层质量直接影响着电子产品的性能和可靠性。电镀铜工艺往往面临着镀层表面粗糙、内部结构不稳定等挑战,难以满足日益增长的电子产品对高性能、高可靠性电镀铜材料的需求。聚乙二醇(PEG)在电镀铜工艺中扮演着重要的角色,它是一种多功能的添加剂,能够显著改善镀层的质量和性能。PEG的主要作用包括:抑制晶体生长,获得细致光滑的镀层;降低表面张力,使镀液均匀分布,避免缺陷;提高分散性,防止金属离子沉淀,保证镀液稳定性;提高镀层延展性、耐腐蚀性和润滑性。此外,PEG还可以降低镀液的黏度,提高电镀效率,延长镀液的寿命。在镍、铜、金等电镀工艺中,PEG的应用都能够显著提升镀层质量,使其更加光亮、均匀、耐腐蚀、耐磨损^[3-4]。随着电镀技术的不断发展,PEG在电镀工艺中的应用将更加广泛和重要。

本综述从PEG的分子结构和性质出发,阐述其在电镀铜中的作用机制,包括其对铜离子(Cu^{2+})还原、镀液性质和晶粒生长的影响;同时分析PEG对镀层性能的影响,也包括对表面形貌、内部结构、硬度、抗拉强度和延长率等方面的改善作用;此外还探讨了不同类型PEG(例如线性PEG、PEG衍生物、PEG类似物)对电镀铜的影响,并比较其优缺点;最后展望了PEG在电镀铜领域未来的发展趋势,并

提出进一步研究的重点方向,例如PEG与其它添加剂的协同作用机制和PEG对镀层性能影响的机理研究等(如图1所示)。

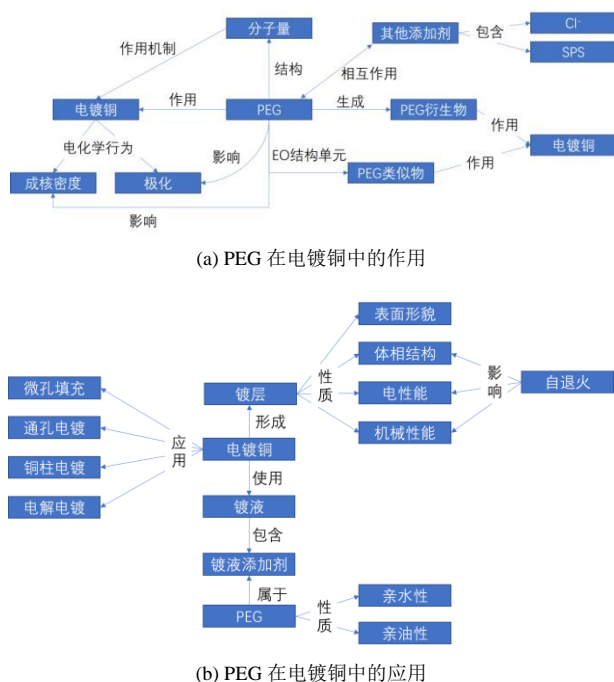


图 1 PEG 在电镀铜中的作用及应用

Fig.1 The role and applications of polyethylene glycol (PEG) in copper electroplating

1 PEG 的分子结构和性质

PEG是一种由重复的乙二醇单元组成的聚合物,其化学式为 $\text{HOCH}_2-(\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$,其中 n 代表重复单元的数目,决定了PEG的分子量。线性PEG仅具有两个羟基官能团,限制了与其他残基或靶向配体进一步衍生的范围。关键PEG衍生物的化学结构如图2所示^[5]。

PEG具有强亲水性^[6]、一定的亲油性^[7]、良好的生物相容性^[8]和可生物降解性^[9],在医药、化妆品、材料科学等多个领域具有广泛的应用^[5, 10]。PEG可以与 Cu^{2+} 形成络合物,从而吸附 Cu^{2+} ^[11]。这种吸附作用受PEG的分子量和浓度、溶液的pH值和温度等因素的影响。PEG还能够吸附在锂、硅、玻璃等电极表面,形成一层保护膜,从而改变电极的表面性质,改善电极的稳定性,降低电化学反应速率,防止电极表面腐蚀^[12]。表1总结了PEG及相关聚合物分子作为抑制剂用于电镀铜的部分文献。

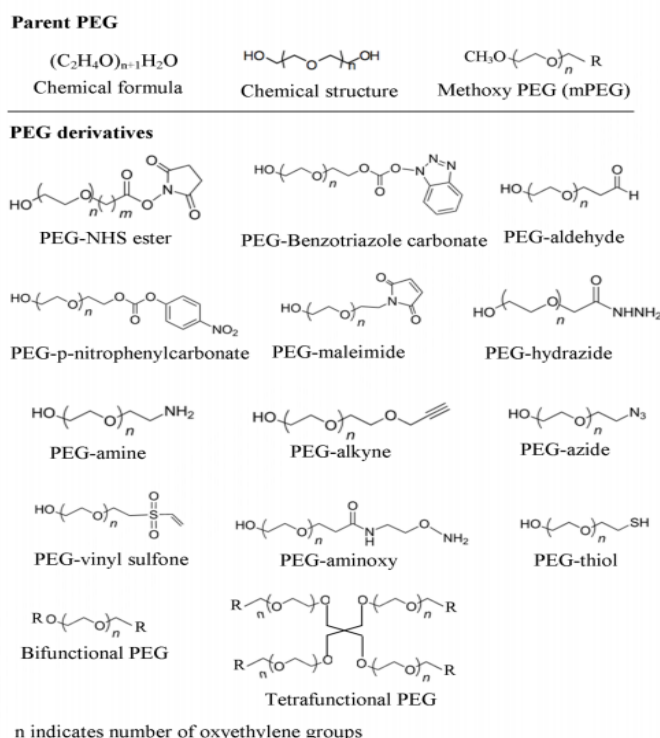


图 2 PEG 及其衍生物的化学结构^[5]

Fig.2 Chemical structure of PEG and its derivatives^[5]

表 1 PEG 及相关聚合物分子作为抑制剂在电镀铜中的应用

Tab.1 The application of PEG and related polymer molecules as inhibitors in copper electroplating

PEG 相关抑制剂	应用场景	性质性能	文献
高分子量 PEG	微孔填充	分子量 6 000~20 000 g/mol, 可以实现无空洞的填充	[13-17]
高分子量 PEG	电解电镀	分子量 8 000~20 000 g/mol, 调控镀层形貌, 可使镀层更光滑	[18-19]
EOPO 共聚物	微孔填充	结合了 PEG 和 PPG (聚丙二醇) 的特性, 提供了更好的底部向上生长速率和侧壁保护	[20-22]
EOPO 共聚物	通孔电镀	在电镀液中的稳定性更好, 不易分解	[23]
EOPO 共聚物	电解电镀	调控镀层形貌, 可使镀层更光滑	[24]
端基改性的 PEG	微孔填充	分子量较低 (<4 000 g/mol), 相较于同等分子量的 PEG 极化性能更强, 可用于更小尺寸的微孔填充	[25-29]
端基改性的 PEG	铜柱电镀	分子量低 (<1 000 g/mol), 可以使铜柱顶部紧密堆积并呈现凸形	[30]
端基改性的 PEG	通孔电镀	有助于改善镀液分散能力, 电镀的均匀性	[24, 31]

总之, PEG 凭借其独特的性质, 在医药、化妆品、材料科学、生物技术和电化学等多个领域都有着广泛的应用。随着研究的不断深入, PEG 在未来将会扮演更加重要的角色, 为人们的生活带来更多便利。

2 PEG 在电镀铜中的作用机制

2.1 表面吸附/脱附机制

PEG 在铜电沉积中的作用机制复杂, 目前尚未完全阐明, 但普遍认为其主要通过电极表面形成

吸附层来影响 Cu^{2+} 的沉积速率。PEG的吸附行为及其对电沉积的影响与氯离子(Cl^-)的存在密切相关。

在含 Cl^- 的电解液中, PEG显著抑制铜的沉积和溶解。这可能是由于PEG与 Cl^- 共同作用, 形成PEG-氯化亚铜复合物膜, 从而增加电荷转移电阻和吸附层电阻, 降低铜电镀速率^[32-36]。一些研究^[33, 37]表明, PEG、 Cu^{2+} 和 Cl^- 可能形成三配位中间复合物, 该复合物的吸附是抑制铜沉积的关键, 并导致 Cu^{2+} 扩散系数显著降低, 最终影响沉积速率和均匀性。模型预测^[38]和光谱分析(如SERS)^[39]的结果也支持这种观点: 在开路电位下, PEG可能与铜和氯形成复合物; 而在更负电位下, 则以简单的中性聚合物形式吸附。

在不含 Cl^- 的电解液中, PEG的抑制作用较弱, 主要在较正电位下起作用, 其机制可能源于PEG与电极表面的直接相互作用, 而非与 Cu^{2+} 的络合^[36]。

PEG在电极表面的吸附形态可能为平铺单层或球形聚集体, 后者在 Cl^- 存在时更为常见^[40-41]。其吸附速度很快(高浓度时小于0.5 s), 低浓度时受质量传递控制; 解吸速度则较慢(10~100 s), 并呈现两阶段过程: 先缓慢线性脱附, 再快速指数型脱附, 这对应着PEG吸附层从完整覆盖到出现斑点状覆盖的转变^[40-41]。

除了与 Cl^- 的协同作用外, 研究还发现PEG可能与钠离子(Na^+)形成复合物^[42], 该复合物在铜表面形成稳定的吸附层, 抑制铜沉积。PEG的抑制能力与其表面覆盖度和电极电位密切相关。

PEG的吸附和脱附行为受多种因素影响, 包括电极电位、浓度、分子量、溶液温度等^[42]。一般而言, 阴极电位越正, PEG越易吸附; 阴极电位越负, PEG越易脱附(图3)。高分子量PEG通过其较长的分子链提供更多吸附位点, 并通过醚氧基团与 Cu^{2+} 形成配位键, 增强其吸附能力, 抑制 Cu^{2+} 向电极表面的传输, 从而显著抑制 Cu^{2+} 还原^[17, 43]。这在电化学测试中表现为更强的阴极极化、电流密度降低和电位负移^[13-14], 并有助于提高铜层致密度和电导率^[44]。温度升高会削弱PEG对铜表面的吸附, 降低PEG- Cu^+ - Cl 结构的稳定性, 从而减弱其对铜电沉积的抑制作用, 导致沉积粒子尺寸增大, 表面形貌变粗糙^[45]。PEG的覆盖度随电位降低而降低^[41], 随浓度增加而增加^[15], 吸附强度随分子量增加而增强, 吸附时间随浓度增加而减小^[41], 脱附时间随分子量增加而延长^[41]。高分子量PEG与氯化物的吸附过程

可能相互独立叠加, 共同作用能更显著地抑制铜电沉积, 可能形成包含 $\text{Cu(I)}-\text{Cl}-\text{PEG}$ 复合物的膜^[44]。

总而言之, PEG在铜电沉积中的作用机制是多方面的, 涉及到多种复杂的相互作用, 需要进一步的研究来完全阐明。

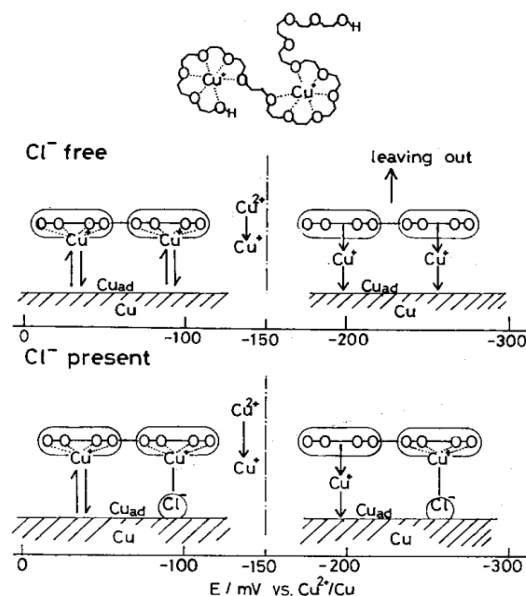


图3 PEG的吸附机理随电极电位和 Cl^- 的存在而变化^[33]

Fig.3 Changes in adsorption mechanism of PEG with the electrode potential and the existence of Cl^- ^[33]

2.2 与其它添加剂相互作用

在铜电沉积过程中, 添加剂间的相互作用对沉积层质量至关重要^[32], 尤其体现在PEG与硫醇类添加剂(如聚二硫二丙烷磺酸钠(SPS)或3-巯基-1-丙磺酸(MPSA))之间的竞争吸附和协同效应。

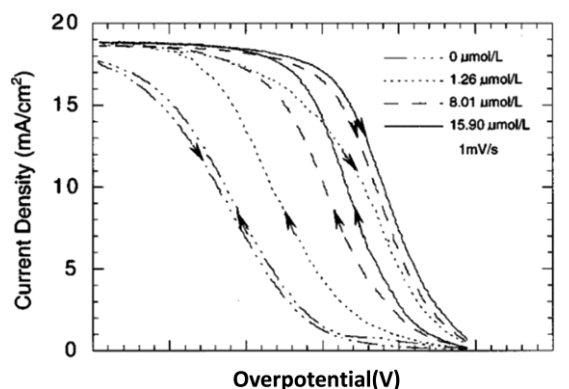
PEG作为抑制剂, 通过与 Cu^{2+} 和 Cl^- 协同作用形成钝化膜, 降低铜沉积速率。然而, 硫醇类添加剂(如MPSA)吸附能力更强, 能够置换PEG, 破坏其钝化膜, 从而加速铜沉积。两种模型试图解释PEG和MPSA竞争吸附导致的电流-电位迟滞现象: 一是PEG与 Cl^- 形成复合物并嵌入铜晶界; 二是MPSA直接取代吸附的PEG。尽管两者都能解释迟滞现象, 但竞争吸附模型更符合实验数据(图4, 尤其在高浓度MPSA下), 能够更好地预测沉积物中的杂质浓度, 对理解和优化铜电沉积至关重要^[46-48]。

研究表明^[49-51], SPS能够削弱PEG作为电镀抑制剂的作用。PEG的抑制效果与SPS浓度、活化时间以及硫醇分子的存在密切相关。由于SPS吸附能力强于PEG, 能够有效捕获PEG周围的 Cu^{2+} , 从而降低PEG的抑制作用, 甚至在SPS预先活化的情况下,

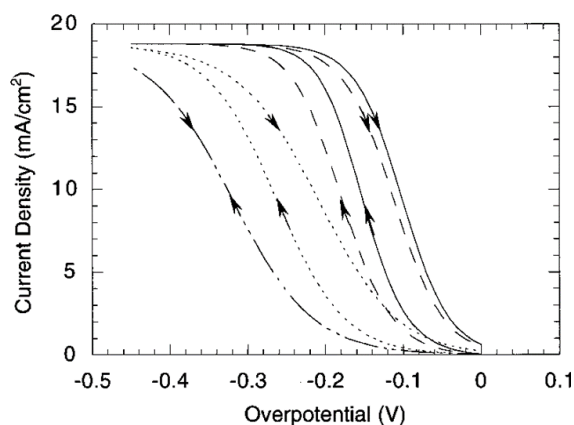
显著抑制PEG的吸附,导致铜沉积速率增加。此外,SPS的解离吸附也显著降低PEG的抑制特性,其加速效果与硫醇表面覆盖率和构象有关,且正反向扫描的加速效果存在不对称性。

PEG的吸附和抑制效果受电位和其它添加剂的影响,尤其是在与硫醇类添加剂(如SPS)竞争吸附时。更负的电位更有利于硫醇类添加剂的吸附并取代预先吸附的PEG和 Cl^- 。 Cl^- 的存在则促进SPS的活化和铜沉积,进一步削弱PEG的抑制作用^[52-53]。

PEG与硫醇类添加剂(如SPS)既存在竞争吸附,也存在协同作用^[13,54]:高分子量PEG形成的致密抑制层可以与SPS协同作用,促进微孔底部铜沉积,提高填充效率。然而,与整平剂相比,PEG与SPS的协同作用对铜沉积的影响可能并不显著。



(a) 慢速扫描 CV 显示作为 C_{MPSA} 函数的滞后环



(b) 根据 MPSA 衍生催化剂的吸附和积累方程模拟

获得的 $i-\eta$ 曲线,扫描速率 1 mV/s

图4 MPSA 衍生催化剂的 CV 曲线实验结果和模拟结果^[47]

Fig.4 Experimental and simulation results of CV curves of MPSA derived catalyst^[47]

2.3 其它方面的作用

作为表面活性剂,增加PEG浓度会降低镀液表面张力,减小接触角,从而提高填充能力。然而,

这同时也增加了氢气泡的产生。PEG与 Cl^- 形成的复合物能够进一步降低接触角,提高润湿性,但 Cl^- 的消耗会削弱这种效果,表明PEG对电镀过程的影响与其浓度和 Cl^- 浓度密切相关,存在提高填充能力与增加缺陷之间的权衡^[55-56]。

以往研究主要关注PEG对铜电沉积生长过程的抑制作用,而对其成核过程的影响研究较少。研究表明^[57],PEG能够显著增加铜电沉积的成核密度,并可能增加小尺寸成核体的比例。其作用机制不仅体现在增加过电位上,还可能通过改变成核率方程中的参数来实现。

研究表明^[35,58],PEG在电镀过程中会发生分解,其分解途径和程度受电场、电极材料和溶液环境的影响。在酸性溶液和电场作用下,PEG分子易断裂成更小分子,导致其抑制效果下降。PEG的分解与 Cu^+ 离子以及羟基自由基(OH^\cdot)有关,并非直接的电化学反应,而是自由基诱导的化学反应,且阴极和阳极上的分解程度和方式有所不同。

3 PEG 对电镀铜性能的影响

3.1 铜互连电镀

在微孔填充和超填充方面,高分子量PEG由于其较大分子尺寸,主要吸附于微孔表面,进入孔内的量较少,因此能更有效地抑制微孔表面的铜沉积。当与其他添加剂(如SPS)协同作用时,SPS促进微孔底部铜沉积,最终实现无空洞填充(图5),这对于集成电路互连电镀中高纵横比特征孔的良好电气连接至关重要^[13,15]。

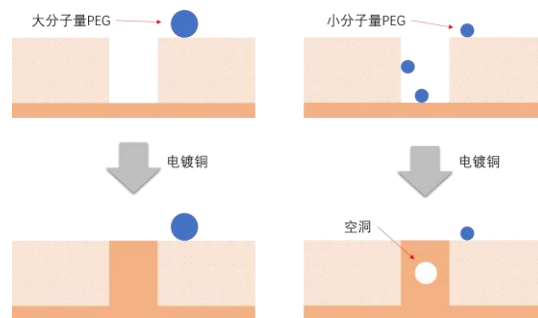


图5 不同分子量的 PEG 在微孔填充中的作用示意图^[15]

Fig.5 Schematic illustration of the role of different molecular weight PEGs in microvia filling^[15]

实验结果表明^[13-14],随着PEG分子量增加,其对铜沉积的抑制效果增强,分子量在6 000~8 000 g/mol时可获得最佳微孔填充性能。这是因为高分子量PEG能够形成更致密、更稳定的抑制层,

并与SPS协同作用,促进微孔底部铜沉积。

除了分子量,PEG浓度也影响铜互连性能^[15-16,59-60]。PEG浓度过低无法在孔表面形成有效的抑制层;浓度过高则导致PEG分子聚集和缠绕,难以形成PEG-Cu⁺-Cl⁻复合物,在聚集体之间形成间隙,降低对Cu²⁺沉积的抑制,最终导致空隙填充。通常,分子量越大,最佳浓度越低。

与PEG相比,某些PEG衍生物或类似物在铜互连电镀中展现出更优异的性能,因为它们能更有效地抑制铜电沉积。图6展示了使用PEG6000(分子量为6 000 g/mol的PEG)和EPE2900(一种EO-PO-EO三嵌段共聚物)作为抑制剂时微孔的横截面对比^[20]:PEG6000导致微孔填充但存在较大凹陷,而EPE2900则实现完全填充,无凹陷。Dong等^[25]的研究比较了Te701、PEG和F68三种抑制剂对硅通孔(TSV)吸附和脱附行为的影响,发现Te701在高电位下展现出更强的抑制能力,且其抑制效果随浓度增加而增强,优于PEG和F68。

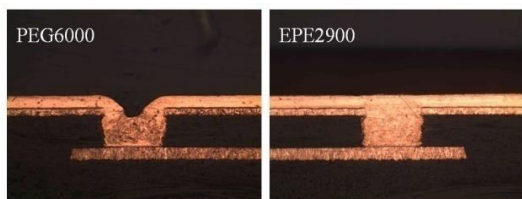


图 6 在含有不同抑制剂的典型镀液中电镀后微孔的光学显微镜图像(200 倍)^[20]

Fig.6 Optical microscope images of microvias after electroplated in typical plating bath containing different suppressors(200 ×)^[20]

3.2 镀层结构

PEG作为电沉积铜过程中的添加剂,对铜膜的晶体结构和晶粒尺寸的影响复杂,取决于其分子量、浓度以及其他添加剂(如3-N,N-二甲基氨基二硫代氨基甲酸丙磺酸(DPS)、SPS、Cl⁻)的协同作用^[14,22,43,54,61-62]。PEG分子量对铜膜微观结构的影响尤为显著。低分子量PEG(例如200~600 g/mol)通常导致晶粒长大,这可能与阴极过电位降低有关;而高分子量PEG(例如3 000 g/mol及以上)则抑制晶粒生长,细化晶粒尺寸,并改变织构,使之由(220)择优取向转变为(111)和(200)混合取向,甚至在与DPS联用时增强(111)择优取向^[62]。然而,随着PEG分子量增加, $I_{(111)}/I_{(200)}$ 强度比值并非单调递增,可能出现降低的趋势^[14,43]。此外,不同分子量的PEG对铜膜织构的影响也不尽相同:低分子量PEG倾向于促

进(220)择优取向,而高分子量PEG则倾向于增强(111)择优取向,这可能与高分子量PEG吸附导致的较高阴极过电位以及(111)晶面的较低表面能有关^[62]。

PEG对铜膜晶体结构的影响还与其他添加剂及后续自退火过程密切相关^[62-63]。例如,在含SPS的镀液中,PEG的存在可能促进(200)晶面的增强和晶粒长大(图7和图8),这可能与应力释放再结晶有关。因此,PEG对电沉积铜的影响并非孤立的,其作用机制复杂,涉及阴极过电位、表面能、添加剂间的相互作用以及时间依赖性因素,最终的铜膜微观结构是这些因素共同作用的结果。简单来说,PEG分子量是控制电沉积铜晶体结构和织构的关键参数,但其作用机制并非线性关系,而是一个动态的、复杂的相互作用过程。

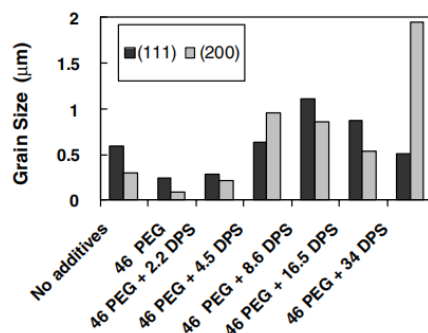


图 7 颗粒尺寸对铜镀液中 PEG 和 DPS 添加剂存在的依赖性^[62]

Fig.7 Grain size dependence on the presence of PEG and DPS additives in the Cu plating bath^[62]

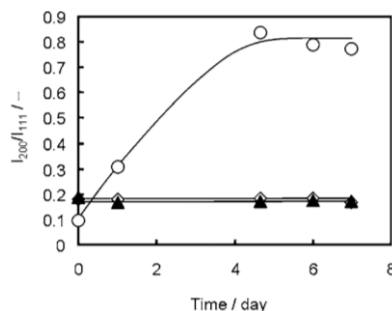


图 8 室温下铜沉积物结晶取向随时间的变化:试样取自(◇)无添加剂、(▲)Cl-PEG 和(○)Cl-PEG-SPS 镀液^[63]

Fig.8 Change in crystallographic orientation of copper deposits with time at room temperature: the specimens were obtained from the (◇) additive-free, (▲) Cl-PEG, and (○) Cl-PEG-SPS baths^[63]

3.3 表面形貌

PEG分子量对电沉积铜层表面形貌的影响显

著, 并与电流密度密切相关。研究表明^[14-15, 43, 64], 高分子量PEG(例如分子量 $\geq 6\ 000\ \text{g/mol}$)能够促进铜层均匀、平滑生长, 抑制铜沉积, 减小晶粒尺寸, 提高硬度和致密性, 最终改善铜层的质量。低分子量PEG(例如分子量 $200\sim 600\ \text{g/mol}$)则可能导致铜层生长不均匀, 表面粗糙度增加。高电流密度下, 即使使用高分子量PEG, 也可能导致表面粗糙度增加, 并改变铜的晶体取向^[43]。

然而, PEG对电沉积铜表面形貌的影响并非总是正向的。单独使用PEG可能导致表面粗糙或形成多面体晶体结构^[64-65]。其效果很大程度上取决于PEG分子量、电流密度以及是否与其他添加剂联用^[36]。与其他添加剂协同使用时, PEG可以有效细化晶粒, 降低表面粗糙度, 形成更光滑致密的铜涂层^[62, 66]。最佳效果往往出现在特定浓度下, 过高浓度反而可能导致表面粗糙度升高^[18-19]。总而言之, PEG作为添加剂对电沉积铜的表面形貌和微观结构具有复杂的影响, 其作用机制与添加剂种类、浓度及电沉积条件密切相关, 需要综合考虑才能优化其应用效果。

3.4 机械及电性能

高分子量PEG作为铜电镀添加剂, 能够显著改善铜镀层的机械性能。其主要作用机制是晶粒细化和随机晶体取向, 从而提高镀层的硬度和抗拉强度。例如, Kawakami等^[61]的研究发现, 添加 $0.01\ \text{g/L}$ 的PEG后, 铜镀层的抗拉强度从 $151\ \text{MPa}$ 提高到 $234\ \text{MPa}$, 伸长率也显著提高。此外, PEG还能促进镀层再结晶, 降低电阻率。然而, 初始阶段PEG的添加会增加镀层中的缺陷和杂质, 从而提高初始电阻率。但随着时间的推移, 再结晶过程会使晶粒长大, 降低晶界电阻, 最终降低电阻率, 且这一过程与沉积应力的释放密切相关^[62]。PEG的分子量与其对铜镀层微硬度的提升作用正相关, 且 Cl^- 的存在使该效果进一步增强^[64]。

PEG的添加还会影响铜镀层的表面润湿性。不同种类的PEG及其类似物对表面润湿性有不同的影响, 例如PEG6000使铜表面更疏水, 而EPE2900则使表面更亲水^[20]。综合来看, PEG能够有效调控铜镀层的微观结构和性能, 从而提升力学性能并优化电阻率, 特别是与光亮剂联用时效果更佳^[62-63]。

4 结论与展望

聚乙二醇(PEG)是一种由重复乙二醇单元组成

的亲水性聚合物, 兼具一定的亲油性, 并具有良好的生物相容性和可生物降解性。其在电子电镀铜领域扮演着关键角色, 通过控制分子量和浓度, 可以有效调节铜的沉积过程。高分子量PEG吸附于微孔表面, 抑制铜在微孔内的沉积, 从而实现无空洞填充, 获得高质量的铜镀层。其作用机制主要涉及表面吸附/脱附以及与其他添加剂(例如 Cl^- 及硫醇类添加剂)的相互作用, 这些相互作用共同影响铜的沉积速率和镀层质量。

PEG在电子电路互连电镀中的应用广泛, 显著提升了镀层性能。它能改善镀层结构, 促进铜的均匀沉积和生长, 实现高填充率; 同时, 提升镀层表面平整度, 增强硬度和抗拉强度等力学性能, 最终提高电镀铜层的整体质量和可靠性。这些优势使其成为电子行业中不可或缺的添加剂。

未来研究方向将集中于深入探究PEG与其他添加剂的相互作用机制, 优化添加剂体系, 并探索其他有机聚合醇(如聚丙二醇(PPG))以寻找更优替代品。此外, 对PEG影响镀层性能的微观机理研究以及开发更环保、可持续的电镀添加剂, 将成为推动电镀技术进步和可持续发展的重要方向。

参考文献

- [1] Sekar R. Synergistic effect of additives on electrodeposition of copper from cyanide-free electrolytes and its structural and morphological characteristics[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(7): 1665-76.
- [2] Radoeva M, Monev M, Ivanov I T, et al. Adhesion improvement of electroless copper coatings by polymer additives[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2014, 460: 441-7.
- [3] 李文畅, 盛施展, 吴金洪, 等. 表面活性剂对 Ni-W-P 化学镀层沉积行为及性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2024, 46(1): 1-8.
- [4] 邹忠利, 李洋, 单玺畅, 等. 表面活性剂对电镀锌-铜合金性能的影响[J]. 表面技术, 2024, (7), 35-40.
- [5] D'Souza A A, Shegokar R. Polyethylene glycol (PEG): a versatile polymer for pharmaceutical applications[J]. Expert opinion on drug delivery, 2016, 13(9): 1257-1275.
- [6] Ensing B, Tiwari A, Tros M, et al. On the origin of the extremely different solubilities of polyethers in water[J]. Nature communications, 2019, 10(1): 2893.

- [7] Pasquali R C, Taurozzi M P, Bregni C. Some considerations about the hydrophilic-lipophilic balance system[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2008, 356(1): 44-51.
- [8] Alcantar N A, Aydil E S, Israelachvili J N. Polyethylene glycol-coated biocompatible surfaces[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2000, 51(3): 343-51.
- [9] Ulbricht J, Jordan R, Luxenhofer R. On the biodegradability of polyethylene glycol, polypeptoids and poly (2-oxazoline)s[J]. *Biomaterials*, 2014, 35(17): 4848-61.
- [10] Fruijtier-Pädlöth C. Safety assessment on polyethylene glycols (PEGs) and their derivatives as used in cosmetic products[J]. *Toxicology*, 2005, 214(1-2): 1-38.
- [11] Feng Z V, Li X, Gewirth A A. Inhibition due to the interaction of polyethylene glycol, chloride, and copper in plating baths: a surface-enhanced Raman study[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(35): 9415-23.
- [12] Ein-Eli Y, Auinat M, Starosvetsky D. Electrochemical and surface studies of zinc in alkaline solutions containing organic corrosion inhibitors[J]. *Journal of power sources*, 2003, 114(2): 330-337.
- [13] Dow W P, Yen M Y, Lin W B, et al. Influence of molecular weight of polyethylene glycol on microvia filling by copper electroplating[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(11): C769.
- [14] Yin L, Liu Z, Yang Z, et al. Effect of PEG molecular weight on bottom-up filling of copper electrodeposition for PCB interconnects[J]. *Transactions of the IMF*, 2010, 88(3): 149-53.
- [15] Ko S-L, Lin J-Y, Wang Y-Y, et al. Effect of the molecular weight of polyethylene glycol as single additive in copper deposition for interconnect metallization[J]. *Thin Solid Films*, 2008, 516(15): 5046-5051.
- [16] Wang F, Zhou K, Zhang Q, et al. Effect of molecular weight and concentration of polyethylene glycol on through-silicon via filling by copper[J]. *Microelectronic Engineering*, 2019, 215: 111003.
- [17] Ren S, Lei Z, Wang Z. Investigation of suppressor polyethylene glycol dodecyl ether on electroplated Cu filling by electrochemical method[J]. *Transactions of the IMF*, 2015, 93(4): 190-195.
- [18] Chrzanowska A, Mroczka R. Influence of chloride anions and polyethylene glycol on the morphology of electrodeposited copper layers[J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 78: 316-323.
- [19] Lin C C, Yen C H, Lin S C, et al. Interactive effects of additives and electrolyte flow rate on the microstructure of electrodeposited copper foils[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(13): D810.
- [20] Xiao N, Pang K, Wang Z, et al. Structural effect of polymers on their microvia filling performance as suppressors during the copper electroplating[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2017, 12(2): 1453-1462.
- [21] Ryan K, Dunn K, Van Eidsen J, et al. Properties of PEG, PPG and their copolymers: influence on copper filling of damascene interconnects[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(12): D3186.
- [22] Xiao N, Li N, Cui G, et al. Triblock copolymers as suppressors for microvia filling via copper electroplating[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(4): D188.
- [23] Zhang Y, An M, Yang P, et al. Electrochemical behavior of through-hole electrodeposition inhibitor EO-PO under periodic pulse reverse[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 655: 130238.
- [24] Gallaway J W, West A C. PEG, PPG, and their triblock copolymers as suppressors in copper electroplating[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(10): D632.
- [25] Dong M, Zhang Y, Hang T, et al. Structural effect of inhibitors on adsorption and desorption behaviors during copper electroplating for through-silicon vias[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 372: 137907.
- [26] Zhang Y, Chen J, Cheng Y, et al. Novel suppressor for damascene copper electrodeposition: thioether-modified polyether with enhanced adsorption through an adjustable synthesis strategy[J]. *Electrochimica Acta*, 2024: 144912.
- [27] Hai N T, Janser F, Luedi N, et al. Tailored design of suppressor additives for copper plating by combining functionalities[J]. *ECS Electrochemistry Letters*, 2013, 2(11): D52.
- [28] Mendez J, Akolkar R, Landau U. Polyether suppressors enabling copper metallization of high aspect ratio interconnects[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156(11): D474.
- [29] Kang J, Kim C M, Yu D Y, et al. Octylphenol ethoxylate surfactant as a suppressor in copper electrodeposition[J].

- Transactions of the IMF, 2019, 97(1): 22-27.
- [30] Li L L, Yeh H C. Effect of the functional group of polyethylene glycol on the characteristics of copper pillars obtained by electroplating[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2021, 32(11): 14358-14367.
- [31] Han C, Zhai Y, Chen Y, et al. Alkyl-terminated PEG suppressors for copper electroplating and their hydrophilic and hydrophobic properties[J]. Surface and Coatings Technology, 2024, 484: 130848.
- [32] 李强. 添加剂 PEG, Cl^- , SPS 作用下的铜电结晶过程研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2007.
- [33] Yokoi M, Konishi S, Hayashi T. Adsorption behavior of polyoxyethyleneglycole on the copper surface in an acid copper sulfate bath[J]. Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku, 1984, 52(4): 218-223.
- [34] Hill M, Rogers G. Polyethylene glycol in copper electrodeposition onto a rotating disk electrode[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1978, 86(1): 179-188.
- [35] Hung C C, Lee W H, Wang Y L, et al. Investigation of the suppression effect of polyethylene glycol on copper electroplating by electrochemical impedance spectroscopy[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A, 2008, 26(5): 1109-1114.
- [36] Bonou L, Eyraud M, Denoyel R, et al. Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution: direct current study supported by non-electrochemical measurements[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(26): 4139-4148.
- [37] Hebert K R, Adhikari S, Houser J E. Chemical mechanism of suppression of copper electrodeposition by poly (ethylene glycol)[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(5): C324.
- [38] Kelly J J, West A C. Copper deposition in the presence of polyethylene glycol: II. electrochemical impedance spectroscopy[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(10): 3477.
- [39] Healy J P, Pletcher D, Goodenough M. The chemistry of the additives in an acid copper electroplating bath: part I. polyethylene glycol and chloride ion[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1992, 338(1): 155-165.
- [40] Kelly J J, West A C. Copper deposition in the presence of polyethylene glycol: I. quartz crystal microbalance study[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1998, 145(10): 3472.
- [41] Willey M J, West A C. Microfluidic studies of adsorption and desorption of polyethylene glycol during copper electrodeposition[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2006, 153(10): C728.
- [42] Mroczka R, Słodkowska A. The properties of the polyethylene glycol complex $\text{PEG}(\text{Na}^+)(\text{Cu}^+)$ on the copper electrodeposited layer by time-of-flight secondary-ion mass spectrometry. the new insights[J]. Electrochimica Acta, 2020, 339: 135931.
- [43] Manu R, Jayakrishnan S. Influence of polymer additive molecular weight on surface and microstructural characteristics of electrodeposited copper[J]. Bulletin of Materials Science, 2011, 34: 347-356.
- [44] Petri M, Kolb D M, Memmert U, et al. Adsorption of PEG on Au(111) single-crystal electrodes and its influence on copper deposition[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(12): C793.
- [45] Lai Z, Wang C, Huang Y, et al. Temperature-dependent inhibition of PEG in acid copper plating: theoretical analysis and experiment evidence[J]. Materials Today Communications, 2020, 24: 100973.
- [46] Hebert K R. Analysis of current-potential hysteresis during electrodeposition of copper with additives[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2001, 148(11): C726.
- [47] Moffat T, Wheeler D, Huber W, et al. Superconformal electrodeposition of copper[J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2001, 4(4): C26.
- [48] Moffat T P, Wheeler D, Josell D. Electrodeposition of copper in the SPS-PEG-Cl additive system: I. kinetic measurements: Influence of SPS[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(4): C262.
- [49] Nedumthakady N, Deprosio B, Sharma H, et al. In-situ investigation of organic additive interactions in copper electroplating solutions with surface enhanced Raman spectroscopy (SERS)[C]//IEEE. Proceedings of the 2019 IEEE 69th Electronic Components and Technology Conference (ECTC). 2019, 89-90.
- [50] Mroczka R, Słodkowska A, Ładniak A, et al. Interaction of bis-(sodium-sulfopropyl)-disulfide and polyethylene glycol on the copper electrodeposited layer by time-of-flight secondary-ion mass spectrometry[J]. Molecules, 2023,

- 28(1): 433.
- [51] Willey M J, West A C. SPS adsorption and desorption during copper electrodeposition and its impact on PEG adsorption[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(3): D156.
- [52] Tan M, Guymon C, Wheeler D R, et al. The role of SPS, MPSA, and chloride in additive systems for copper electrodeposition[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(2): D78.
- [53] Walker M L, Richter L J, Moffat T P. Potential dependence of competitive adsorption of PEG, Cl⁻, and SPS/MPS on Cu: an in situ ellipsometric study[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(5): D277.
- [54] Marro J B, Okoro C A, Obeng Y S, et al. The impact of organic additives on copper trench microstructure[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(9): D543.
- [55] Chang S C, Wang Y L, Hung C C, et al. Role of surface tension in copper electroplating[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2007, 25(3): 566-569.
- [56] Liu C W, Tsao J C, Tsai M S, et al. Effects of wetting ability of plating electrolyte on Cu seed layer for electroplated copper film[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 2004, 22(6): 2315-2320.
- [57] Emekli U, West A C. Electrochemical nucleation of copper: the effect of poly (ethylene glycol)[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2010, 157(5): D257.
- [58] Kim T Y, Choe S, Kim J J. Decomposition of polyethylene glycol (PEG) at Cu cathode and insoluble anode during Cu electrodeposition[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 357: 136803.
- [59] Larson C, Farr J. Current research and potential applications for pulsed current electrodeposition—a review[J]. *Transactions of the IMF*, 2012, 90(1): 20-29.
- [60] Li L L, Yang C J. Size control of copper grains by optimization of additives to achieve flat-top copper pillars through electroplating[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(6): D315.
- [61] Kawakami R, Saeki R, Ohgai T. Random crystal orientation and tensile strength of nanocrystalline dumbbell-shaped copper thick films electrodeposited from acidic aqueous solutions containing polyethylene glycol[J]. *Materials Research Express*, 2023, 10(12): 126515.
- [62] Vas'ko V A, Tabakovic I, Riemer S C, et al. Effect of organic additives on structure, resistivity, and room-temperature recrystallization of electrodeposited copper[J]. *Microelectronic Engineering*, 2004, 75(1): 71-77.
- [63] Hasegawa M, Nonaka Y, Negishi Y, et al. Enhancement of the ductility of electrodeposited copper films by room-temperature recrystallization[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(2): C117.
- [64] Huang C, Liou W, Lee C, et al. Effect of organic additives on the mechanical properties of copper electrodeposits[C]//AESF/EPA Conference for Environmental & Process Excellence. 2004, 149-152
- [65] Pasquale M, Gassa L M, Arvia A J. Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(20): 5891-5904.
- [66] Kozaderov O, Sotskaya N, Yudenkova L, et al. Electrocrystallization and morphology of copper coatings in the presence of organic additives[J]. *Coatings*, 2023, 13(11): 1896.

上接 95 页

- [61] Liu S, Hu B, Hu Y, et al. Dependence of shear strength of Sn-3.8 Ag-0.7 Cu/Co-P solder joints on the P content of Co-P metallization[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, 30: 5249-5256.
- [62] Mishra D, Raj P M, Khan S, et al. Co-W as an advanced barrier for intermetallics and electromigration in fine-pitch flipchip interconnections[C]//Dias R, Sauter W. 61st Electronic Components and Technology Conference (ECTC). Florida: IEEE, 2011: 916-920.
- [63] Zhang X, Yang C, Sun M, et al. Inhibition of tin whisker by electroplating ultra-thin Co-W amorphous barrier layer[J]. *Materials Characterization*, 2020, 162: 110221.
- [64] Chen S, Tan L, Yang C, et al. Effects of amorphous CoW and NiW barrier layers on the evolution of Sn/Cu interface[J]. *Materials Characterization*, 2021, 181: 111448.
- [65] Chen S, Yang C, Tan L, et al. Effects of W contents on the solid-state interfacial reactions of Sn/Co-W[J]. *Journal of Materials Science*, 2022(1): 1-13.