

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.03.015

## 盲孔数值仿真电镀铜研究进展

方正<sup>1</sup>, 韦相福<sup>1,2</sup>, 杨广柱<sup>1</sup>, 毛献昌<sup>1,3</sup>, 位松<sup>3\*</sup>, 胡小强<sup>4</sup>, 陈德灯<sup>1</sup>

(1. 广西交通职业技术学院 汽车工程学院, 广西 南宁 530023; 2. 广西大学 机械工程学院, 广西 南宁 530004;  
3. 桂林电子科技大学 机电工程学院, 广西 桂林 541004; 4. 华为技术有限公司中央研究院, 广东 深圳 518129)

**摘要:** 随着电子器件的高度集成化发展, 微电子互连结构作为电气导通的关键组成部分, 面临着诸多挑战, 尤其在电镀铜金属化方面。其中, 实现盲孔无缺陷填充的电镀铜技术的研发成为行业亟需解决的重要问题。先进电镀铜技术的开发需要综合考虑添加剂、镀液对流等关键因素的强耦合作用, 而数值仿真技术在应对此类问题时具有显著优势。笔者从数值仿真的视角出发, 系统梳理了盲孔电镀铜的研究进展, 深入分析了添加剂的作用机理, 探讨了盲孔的超级填充电镀机制, 并讨论了添加剂浓度、电流参数和对流条件等关键因素对盲孔电镀铜效果的具体影响, 旨在为电子电镀铜技术的高效研发提供参考。

**关键词:** 盲孔填充; 电镀铜; 添加剂; 数值仿真

**中图分类号:** TQ153.14

**文献标识码:** A

## Advances in numerical simulation of copper electroplating in blind vias

Fang Zheng<sup>1</sup>, Wei Xiangfu<sup>1,2</sup>, Yang Guangzhu<sup>1</sup>, Mao Xianchang<sup>1,3</sup>, Wei Song<sup>3\*</sup>,  
Hu Xiaoqiang<sup>4</sup>, Chen Dedeng<sup>1</sup>

(1. College of Automotive Engineering, Guangxi Transport Vocational and Technical College, Nanning 530023, China; 2. School of Mechanical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China; 3. School of Mechanical and Electrical Engineering, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China; 4. Huawei Technologies Company Limited Central Research Institute, Shenzhen 518129, China.)

**Abstract:** With the highly integrated development of electronic devices, the microelectronic interconnect structure, as a crucial component for electrical conduction, faces numerous challenges, particularly in the metallization of copper electroplating. Among them, the development of defect-free filling technology for blind vias in copper electroplating has become an urgent and significant issue in the industry. The development of advanced copper electroplating technology requires comprehensive consideration of key factors such as additives, electrolyte flow, and their strong coupling effects. Numerical simulation

收稿日期: 2024-01-28

修回日期: 2024-08-05.

作者简介: 方正(1994—), 男, 硕士, 讲师, 研究方向为电子电镀技术, email: 517873352@qq.com

通信作者: 位松(1990—), email: weisong@guet.edu.cn

基金项目: 广西自然科学基金项目(2020GXNSFBA297109); 广西科技基地和人才专项(AD20297023); 广西科技重大专项资助(AA22068101); 广西高校中青年教师科研基础能力提升项目-电动汽车高功率逆变器芯片的封装技术研究(2023KY1154); 智能车用高频化电路板对流电镀装置的设计与研究(2023KY1173); 硅通孔(TSV)超级填充电镀铜仿真与实验研究(2024KY1173); 新能源汽车高频电路板互连微孔金属化制造研究(2024KY1183); 先进电子封装玻璃通孔制造及其金属化技术研究(2025KY1168)

引用信息: 方正, 韦相福, 杨广柱, 等. 盲孔数值仿真电镀铜研究进展[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(3): 106-115.

Fang Zheng, Wei Xiangfu, Yang Guangzhu, et al. Advances in numerical simulation of copper electroplating in blind vias[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(3): 106-115.

technology exhibits significant advantages in addressing such issues. This paper adopts a numerical simulation perspective to systematically review advancements in blind via copper electroplating research. It deeply analyzes the mechanism of additives, explores the superfilling electroplating mechanism in blind vias, and discusses the specific effects of key factors such as additive concentration, current parameters, and convective conditions on the effectiveness of blind via copper electroplating. The aim is to provide valuable insights for the efficient development of electronic copper electroplating technology.

**Keywords:** blind vias filling; copper electroplating; additive; numerical simulation

随着超大规模集成电路技术的飞速发展,微电子互连电镀铜技术得到了前所未有的关注。电镀铜主要用于填充电子互连结构中的沟槽和盲孔,构造出精确的电路图案和层间互连结构,从而实现电子系统的电气互连<sup>[1-2]</sup>。现如今,逼近物理极限的芯片制程难以维系电子器件的超高集成度发展,因此发展高深宽比(Asspect Ratio, AR)的互连结构是应对芯片制程极限问题的关键途径。然而,高AR值给电子互连填充电镀铜带来了极大挑战<sup>[3]</sup>。高AR值可能加剧孔内外的铜沉积速率差异,导致孔内出现孔隙(Void)或缝隙(Seam)缺陷,严重影响器件的可靠性<sup>[4]</sup>。通过采用精确配比的添加剂配方,并结合恰当的电镀工艺,能有效调控孔内的电流密度分布,从而实现孔槽内无缺陷的填充电镀铜<sup>[5]</sup>。工业界通常将这种无缺陷的填充电镀称为盲孔超级填充电镀(Superfilling)<sup>[6]</sup>。

近几十年来,业界不断致力于开发高性能的添加剂配方和电镀工艺,以期实现高产量、高良率和高可靠性的填充电镀铜。研究表明,数值仿真技术在加深理解添加剂的作用机制、探明盲孔电镀机制以及推进电镀工艺进步等方面起到了至关重要的作用。因此,笔者介绍了盲孔电镀铜常用添加剂的作用机理,综述了盲孔数值仿真填充电镀铜的研究进展,详细分析了盲孔超级填充电镀铜的理论模型构建与发展,包括有限元仿真技术在盲孔电镀铜工艺优化中的应用,最后展望了未来盲孔电镀铜技术的发展重点。

## 1 添加剂作用机理研究

### 1.1 加速剂

加速剂主要用来促进铜沉积和细化晶粒。最常用的加速剂是含有巯基和磺酸基团的低分子量有机化合物,比如聚二硫代烷磺酸钠(SPS)和3-巯基-1-丙烷磺酸钠(MPS)等,如图1(a)所示。目前关于加速剂的作用机理仍是众说纷纭。Dow等<sup>[7]</sup>在2005年的研究认为,SPS之所以能加速铜沉积,是因为其在电

镀过程中分解为两个MPS分子,这些MPS分子能够将二价铜转化为更易还原的Cu(I)—MPS络合物。Dow等<sup>[8]</sup>于2009年又提出了“内球型电子传递”机制。该机制认为SPS或MPS通过其硫铜键(S—Cu)吸附在铜表面,并通过磺酸根阴离子(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)捕获水合铜离子,破坏其水合结构,并与Cl<sup>-</sup>互换电子,进而加速铜沉积。其他研究团队提出了不同的观点,例如Garcia等<sup>[9]</sup>认为SPS或MPS与CuCl生成相同的巯基铜配合物是加速铜沉积的关键。

为此,研究者结合了密度泛函理论(DFT)计算和分子动力学(MD)模拟等方法对SPS加速机制进行了深入研究。Dianat等<sup>[10]</sup>的研究表明,SPS通过S—S键断裂转化为MPS分子的途径来促进铜沉积。Lai等<sup>[11]</sup>的研究结果指出,SPS的活性位点是二硫(S—S)基团内的硫原子,而MPS的活性位点是硫醇(SH)基团的硫原子。Le等<sup>[12]</sup>的工作显示,S—S官能团易被质子和SO<sub>3</sub>H基团攻击,从而释放出MPS分子,而MPS二聚过程中的电子转移有助于Cu<sup>2+</sup>到Cu<sup>+</sup>的转化,这一循环过程是加速铜沉积的关键。

此外,其他研究者采用相似结构的加速剂分子进行对比研究。Xiao等<sup>[13]</sup>对SPS及其衍生物ZPS进行研究,发现这两者均可通过其亲水基团SO<sub>3</sub>H捕获电镀液中的水合铜离子,促进铜沉积。Le等<sup>[14]</sup>的研究发现,SPS衍生物SH110具有与SPS类似的活性位点,是其具备加速铜沉积能力的关键。综上,现有研究支持S—S基团和SH基团是SPS与MPS的关键吸附位点,而SO<sub>3</sub><sup>-</sup>基团是捕获水合铜离子的关键位点。关于SPS的加速机理,现阶段的研究趋向于认同通过S—S键断裂生成MPS分子的路径来加速铜沉积的理论。

### 1.2 抑制剂

抑制剂主要用于抑制铜沉积和优化镀层组织。常用的抑制剂是聚乙二醇(PEG)等高分子量的聚醚类化合物,如图1(b)所示。Yokoi等<sup>[15]</sup>研究发现,PEG在Cl<sup>-</sup>的协助下才能有效抑制铜的沉积,并提出了PEG可能在阴极表面形成抑制性薄膜的假设。

Gewirth等<sup>[16]</sup>研究发现, PEG的O原子与 $\text{Cu}^+$ 形成配位键, 而 $\text{Cu}^+$ 又与阴极表面的 $\text{Cl}^-$ 形成配位, 最终构成紧密吸附在阴极表面的 $\text{PEG}-\text{Cu}^+-\text{Cl}$ 抑制膜。然而关于PEG抑制膜的吸附构型, 学术界仍存在不同看法。Bonou等<sup>[17]</sup>认为PEG抑制膜不包含铜物种, 而Healy等<sup>[18]</sup>认为仅在开路电位条件下,  $\text{PEG}-\text{Cu}^+-\text{Cl}$ 复合物会吸附在电极表面。

一些研究者采用DFT计算与MD模拟对PEG抑制机制进行深入研究。Dianat等<sup>[10]</sup>研究发现, 醚氧与铜原子之间的吸附作用强于在 $\text{Cl}^-$ 修饰的铜表面。这可能归因于醚氧与吸附的 $\text{Cl}^-$ 之间的排斥作用。Lai等<sup>[11]</sup>的研究证实了PEG分子通过醚氧原子吸附到铜表面的行为。此外, 该研究团队<sup>[19]</sup>还发现, 高于 $30^\circ\text{C}$ 的温度会导致 $\text{O}-\text{Cu}$ 键结合力显著降低, 从而削弱了 $\text{PEG}-\text{Cu}^+-\text{Cl}$ 吸附层的稳定性。之后, Ren等<sup>[20]</sup>假设PEG抑制膜为 $\text{PEG}-\text{Cu}^{2+/+}-\text{Cl}$ 的复合物, 并通过DFT计算来探究其作用机制。研究发现, 无 $\text{Cl}^-$ 时, 抑制膜是 $\text{PEG}-\text{Cu}^{2+/+}$ 复合物; 有 $\text{Cl}^-$ 时, 抑制膜是 $\text{PEG}-\text{Cu}^{2+/+}-\text{Cl}$ 复合物; 这些复合物从阴极获得电子后促使 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 还原, 而 $\text{PEG}-$

$\text{Cu}^{2+/+}$ 复合物的电子获得能力较 $\text{PEG}-\text{Cu}^{2+/+}-\text{Cl}$ 复合物的强, 这解释了PEG与 $\text{Cl}^-$ 协同作用增强抑制作用的机制。综上, 现阶段的研究在PEG抑制机理方面基本达成共识, 即PEG抑制膜理论, 但在PEG抑制膜的确切构型方面依然存在争论。

### 1.3 整平剂

整平剂作为电镀过程中的关键添加剂, 主要是带正电荷的含氮杂环的有机分子、含氮聚合物和季铵盐化合物, 如健那绿(JGB)和藏花红(ST)等, 如图1(c)所示。这类物质在电镀中偏好吸附于高电流密度区域或阴极尖端, 抑制相应位置的铜沉积, 从而实现镀层的整平<sup>[21]</sup>。然而, 当前对于整平剂的电化学作用机制, 学术界尚未形成统一看法。一些学者<sup>[21-24]</sup>认为带正电的氮原子是整平剂的关键官能团, 通过该官能团的吸附作用抑制阴极尖端或高电流密度区域的铜沉积。而Li等<sup>[25]</sup>认为 $\text{N}=\text{N}$ 键起关键作用, 整平剂通过 $\text{N}=\text{N}$ 双键易于电化学还原的特性, 消耗阴极尖端处的电荷, 从而降低该区域的铜沉积速率。在此背景下, 运用DFT计算和MD模拟等方法研究整平剂作用机理, 成为一个理想的途径。

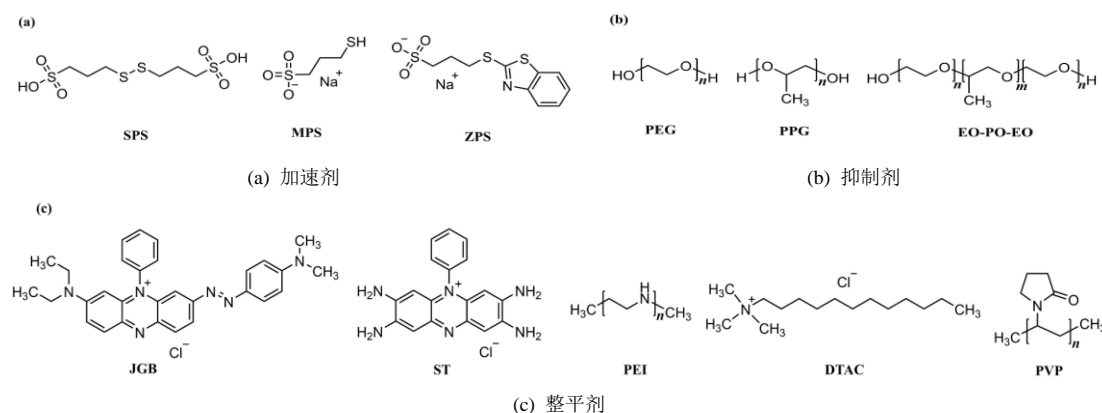


图1 电镀铜常用的有机添加剂

Fig.1 The common organic additives for Cu electroplating

Wang等<sup>[26]</sup>通过DFT计算研究JGB与ST分子的整平机制, 发现JGB分子具有更高的最高占据轨道能量( $E_{\text{HOMO}}$ ), 而该最高占据分子轨道所分布的区域(氨基偶氮苯基团)是JGB分子的整平活性位点。Tang等<sup>[27]</sup>通过DFT计算探究了新型整平剂分子的整平性能, 发现其整平效果不仅来源于强供电子SH基团, 而且接受电子的嘧啶环基团也起关键作用。这一发现突显了在评估整平剂性能时, 必须综合考虑分子的前沿分子轨道能量。

后来, Lai等<sup>[28]</sup>采用DFT计算研究了咪唑类聚合物(IMEP)和JGB分子的整平机制, 研究发现IMEP的

静电势(ESP)值高于JGB, 并且其最低未占轨道能量( $E_{\text{LUMO}}$ )与 $\text{MPS}-\text{Cu(I)}$ 接近, 并澄清了IMEP与JGB整平性能差异的根源。Zheng等<sup>[29]</sup>的研究也强调了ESP值作为评估整平剂性能的重要参数。此外, 许多研究者<sup>[30-32]</sup>主要采用DFT计算的 $E_{\text{HOMO}}$ 、 $E_{\text{LUMO}}$ 及ESP数据来评判整平剂的效能。尽管整平剂分子结构复杂, 但目前研究表明, 整平效果与整平剂分子的前沿分子轨道(FMO)密切相关。

综上所述, 在当前的研究中, DFT计算和MD模拟已被证明是揭示添加剂活性位点和深化对添加剂有效官能团认识的重要工具。然而, 这些方法仍

存在一定局限性。

对于DFT计算,目前研究者主要集中在添加剂的FMO、ESP和福井函数等指标的研究。这些指标在分析添加剂的吸附位点和吸附性能方面具有一定的价值,但是吸附能力与添加剂的效能并非直接相关。因为添加剂的效能还受到其扩散速率、吸附/脱附速率以及添加剂间的相互作用等因素的影响。目前,很少有研究使用DFT计算来分析添加剂的其他行为,如添加剂在铜表面与铜离子的电子转移行为,以及添加剂间的相互作用。这种现状可能由两方面原因造成:一方面是计算机算力的限制,因为铜基体和添加剂等分子构成的系统原子数量庞大,DFT计算需要巨大的计算资源;另一方面,研究者对于添加剂在铜表面(包括溶剂环境)的相互作用模型的理解尚不充分,缺乏可借鉴的研究思路。

对于MD模拟,目前的报道多利用MD模拟来分析添加剂分子在溶剂环境中向铜表面的吸附行为,以捕获有关添加剂吸附位点和吸附能力的信息。然而,由于算力的限制,现有的模拟环境往往经过了大幅度的简化。例如使用水分子代表电镀硫酸铜溶液中的溶剂环境,且模型中未包含多组分添加剂。这些简化可能导致获得的吸附行为信息与实际情况不完全一致,并且无法获得添加剂间的相互作用信息。未来的研究应当对MD模型进行改进,比如在提升算力的基础上构建更大规模的模拟模型,将酸根离子、铜离子、多组分添加剂等实际组分纳入考虑。通过施加必要的电场力,更深入地探究添加剂在接近实际的电镀环境中的吸附行为和相互作用机理。

## 2 盲孔超级填充电镀机制研究

### 2.1 “扩散-吸附”机制

1996年, Madore等<sup>[33]</sup>建立了添加剂“扩散-吸附”(Diffusion-Adsorption, DA)机制。该理论认为电镀过程中整平剂在阴极表面被消耗,从而使凹坑内出现整平剂浓度梯度差,最后促成了无孔隙的电镀镍。直至1998年, IBM公司的Andricacos等<sup>[34]</sup>将电镀铜技术应用于集成电路晶圆内导电路径的制造,实现了沟槽的超级填充电镀铜。并且该团队基于DA机制,构建了受扩散速率控制的电流分布数学模型,并且结合实验证实了该机制的可行性。然而,该模型未能充分考虑整平剂浓度与盲孔尺寸等关键参数的影响。

基于此, West<sup>[35]</sup>在2000年对该模型进行了扩展,引入了整平剂浓度、吸附常数和盲孔几何尺寸

等关键因素,研究了整平剂扩散速率、浓度以及盲孔深宽比对盲孔超级填充的影响,总结了在亚微米盲孔尺寸下实现无孔隙填充的关键规律,如整平剂浓度的阈值等。

### 2.2 “曲率增强加速剂覆盖率”机制

由于DA机制不适用于描述含多组分添加剂的电镀过程<sup>[36]</sup>, Moffat等<sup>[37]</sup>于2001年提出了“曲率增强加速剂覆盖率”模型(Curvature-Enhanced Accelerator Coverage, CEAC)。该模型阐释了即使在不含整平剂的电镀溶液中,盲孔超级填充电镀亦得以实现。该模型的核心观点是:加速剂(MPAS)的表面覆盖率 $\theta_{MPAS}$ 会随着局部表面曲率的改变而逆向变化。该模型的数值仿真结果得到了电镀实验的证实,但该模型忽略了抑制剂的影响。

West等<sup>[38]</sup>考虑了抑制剂的效应,并构建了一个数学模型来描述抑制剂PEG与加速剂SPS之间的竞争吸附过程。该模型的核心观点是,SPS会因局部表面面积的变小而在该处累积,而增大的 $\theta_{SPS}$ 会迫使 $\theta_{PEG}$ 减小,最终促使铜离子优先沉积于该处。仿真结果也获得了实验的支持。尽管如此, West等的工作并未阐释PEG与SPS间竞争吸附的动态性。为此, Moffat等<sup>[39]</sup>于2005年对理论做出了进一步的修正,引入了PEG与SPS竞争吸附的数学描述,并通过数值仿真结合实验数据,探讨了添加剂吸附和消耗对铜沉积动力学的影响,澄清了 $\theta_{SPS}$ 累积是实现孔槽超级填充电镀的关键,如图2所示。2007年, Moffat等<sup>[40]</sup>为了解释整平剂如何消除盲孔上方的凸起现象,对CEAC模型进行了修正,提出了“曲率增强吸附物覆盖率”(Curvature Enhanced Adsorbate Coverage, CEAC)模型,其中纳入了整平剂(DTAC)的效应,系统探讨了PEG、SPS和DTAC等添加剂在超级填充电镀中的协同作用。

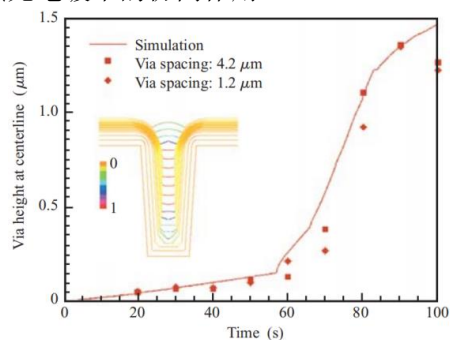


图 2 盲孔“自下而上”填充过程中 $\theta_{SPS}$ 在孔内的分布情况(模拟)<sup>[39]</sup>

Fig.2 The distribution of  $\theta_{SPS}$  during the “bottom-up” filling process in blind vias (simulation)<sup>[39]</sup>

值得一提的是, CEAC模型主要描述亚微米级孔槽的填充电镀过程, 而该电镀时间仅在100 s量级。基于此时间尺度, 研究者对添加剂的动态特性进行了简化处理, 比如忽略了吸附时间常数等瞬态信息, 这种简化可能会限制模型预测大尺度孔槽填充电镀过程的准确性。

### 2.3 “暂态扩散与表面吸附”机制

鉴于DA机制仅着眼于添加剂的稳态行为, 而CEAC模型却忽略了添加剂的部分瞬态信息。2004年, Akolkar等<sup>[41]</sup>提出了“暂态扩散与表面吸附”(Transient Diffusion and Surface Adsorption, TDSA)模型。此模型的核心观点是, PEG具有快速吸附和缓慢扩散的特性, 而SPS的行为则与此相反。这种动态特性促成了盲孔内部富集SPS而孔外富集PEG的现象, 进而推动了“孔底上移”的电镀模式的实现, 如图3所示。研究者建立了相应的数学模型, 并通过数值仿真进行了证实。之后的研究<sup>[42-44]</sup>进一步论证了添加剂扩散和表面吸附速率之间的这种复杂平衡对盲孔的超级填充电镀至关重要。

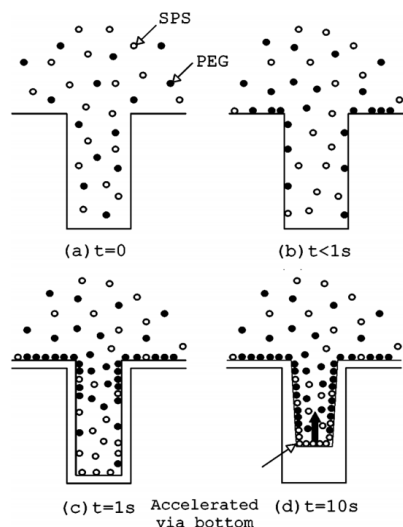


图3 高深宽比盲孔“自下而上”填充过程中的添加剂瞬态相互作用模型<sup>[41]</sup>

Fig.3 Model for transient additive interactions during the “bottom-up” fill of high-aspect-ratio via<sup>[41]</sup>

然而, 该模型的适用性受到电镀时间限制。尤其一旦镀孔时间超过SPS挤兑PEG的时间(100 s), 孔口区域将被SPS覆盖, 这将妨碍盲孔的超级填充电镀。因此, 该模型通常不适用于描述大尺度的盲孔填充电镀。

### 2.4 “对流依赖吸附”机制

在电镀过程中, 引入搅拌对流来促进铜离子等

活性物质在孔槽内部的有效传输, 是确保高效电镀的关键步骤。Kondo等<sup>[45]</sup>于2005年提出了对流在盲孔超级填充电镀中起决定性作用的见解。之后, Dow等<sup>[46-47]</sup>在2006年推出了“对流依赖吸附”(Convection-Dependent Adsorption, CDA)机制。该机制揭示了在一定的添加剂配比下, 添加剂的吸附行为与对流强度正相关, 导致孔底抑制作用减弱, 从而有利于实现盲孔的超级填充电镀, 如图4所示。为验证该机制, 研究者使用不同转速的旋转圆盘电极来模拟孔内外的对流环境, 认为若添加剂配方在不同的转速环境下显示出显著的电位差异, 表明其具有超级填充电镀的潜力。

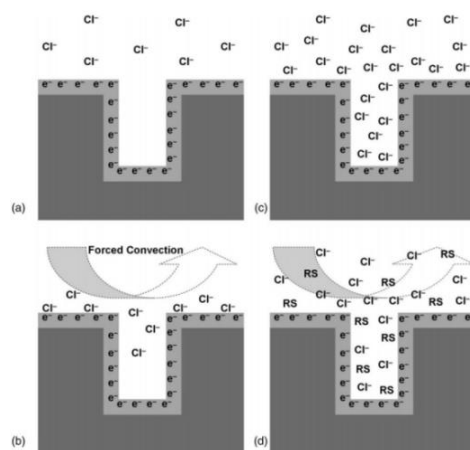


图4 添加剂“对流依赖吸附”行为填充盲孔的原理<sup>[47]</sup>

Fig.4 Schemes of “convection dependent adsorption” behavior of additives for microvia filling<sup>[47]</sup>

2007年, 通过结合数值仿真手段, 窦维平等<sup>[48]</sup>进一步验证了CDA机制。研究结果显示: 在高过电位的孔底区域, 添加剂易于被解吸, 并受到传质过程的控制, 导致在对流强的区域中添加剂的吸附浓度较高, 这一现象推动了盲孔的超级填充电镀。之后的研究<sup>[49-50]</sup>表明, 实现盲孔超级填充电镀主要依赖于电镀添加剂配方本身是否具备CDA的电化学特性, 而与孔底表面的曲率变化或加速剂的累积无直接关系。后续研究者<sup>[51-52]</sup>通过数值仿真与实验等手段进一步佐证了此观点。

CDA机制重点强调了添加剂之间的协同作用, 而并非添加剂的单独作用, 因此适用性较广。同时, 评估添加剂是否具备CDA特性的方法简便易行, 为添加剂配方的开发提供了高效的评价手段。然而, CDA机制有效运用的前提是镀孔内具有显著的对流梯度差, 这在深宽比较小( $AR < 1$ )的通孔中难以实现。因为此类通孔的孔内外对流差异不明显, 因此

在实际应用中需要考虑镀孔的尺寸特征。

综上所述,建立盲孔超级填充电镀铜理论模型的重点工作是:构造恰当的数学模型来描述填充电镀行为,并采用合适的求解方法进行仿真验证。在早期,由于数值仿真技术的局限性以及计算机处理能力的约束,多数研究团队难以对大规模和复杂的电镀问题进行深入的数值模拟<sup>[33-37]</sup>。这导致了在构建电镀铜的理论模型时,研究者需要对仿真模型进行大幅度的简化,只能关注单一添加剂的稳态传输行为。因此仿真结果通常只能与实验数据建立定性关系,限制了模型的普适性。然而,随着商业有限元软件(COMSOL等)的不断成熟,现代研究者得以全面考虑各种活性物质的动力学特性及其相互影响<sup>[40,44,52]</sup>。这些进展使得理论模型能够提供更为详尽的盲孔填充过程信息,仿真数据与实验数据之间的一致性显著提高,从而为盲孔填充机制的深入理解提供了坚实的基础。

### 3 盲孔电镀铜的工艺研究

电镀工艺水平直接决定了微孔的填充电镀质量,而研制优质电镀工艺需要深刻理解添加剂组分、施镀电流和镀液对流等关键因素的协同作用规律。为此,研究者使用数值仿真来探究添加剂和电流密度等关键因素对微孔电镀性能的调控规律,以提取最优电镀工艺参数。

添加剂与电流的协同作用是调控盲孔填充电镀的基础,因此研究者结合数值仿真对此内容进行了聚焦研究。Tenno等<sup>[53]</sup>对盲孔进行了电镀仿真研究,揭示了添加剂在微孔填充过程中的作用规律。该研究在仿真方法上取得了较大成功,采用了任意拉格朗日-欧拉(ALE)方法来解决网格移动的问题,应用偏微分方程系统的弱形式来克服与表面曲率计算相关的稳定性问题,最终提高了数值仿真的收敛性和计算效率,为后续研究提供了重要的参考。

继此之后,Song等<sup>[54]</sup>利用COMSOL软件对微孔动态填充电镀过程进行了仿真分析。该研究采用ALE方法处理网格移动问题,使得仿真结果能够精确捕捉微孔电镀的形态演变及关键参量信息,为实现高AR硅通孔(TSV)的高效填充电镀提供了指导方案。然而,该研究未考虑添加剂的影响。基于此,该团队<sup>[55]</sup>进一步建立了包含抑制剂作用的TSV电镀模型,并采用COMSOL软件进行求解。仿真结果有效预测了抑制剂浓度与TSV填充电镀效果的关系,并成功指导了TSV的超级填充电镀。尽管该工

作未考虑多组分添加剂的作用,但利用COMSOL软件解决了早期添加剂耦合作用电镀模型求解过程复杂的问题。此后,关于使用COMSOL软件研究添加剂填充电镀的报道日益增多。例如Wang等<sup>[56]</sup>采用COMSOL软件研究了包含三组分有机添加剂作用的TSV填充电镀过程。

此外,镀孔结构和电镀环境等要素对填充电镀性能同样具有显著影响。为此,研究者采用COMSOL软件对此类问题展开数值仿真研究。Shi等<sup>[57]</sup>采用数值仿真方法研究了TSV的电镀形式与电镀效率之间的关系。研究发现,“双面”电镀形式虽然电镀效率更高,但需要添加剂来解决填充孔隙的问题;而“孔底上移”电镀形式更适合于超高AR值的TSV填充。该研究主要从电镀形式、电流密度和电镀温度等方面考虑了电镀效率与孔隙的问题,但未充分考虑镀液对流的贡献。镀液对流在促进铜离子传质和保障添加剂性能发挥方面起着重要作用,是不可忽视的关键施镀参量。因此,Zhang等<sup>[51]</sup>专门利用有限元仿真来研究镀液对流强度在TSV孔内的分布规律及其对电镀性能的影响。研究揭示了对流强度对电镀性能的影响,即弱对流不利于加速剂和铜离子的补给,可能导致小空隙的形成;而过强的对流可能导致抑制剂在孔内吸附过量,从而形成较大的孔隙。然而,该工作的对流仿真并没有耦合电镀物理场,无法得出镀液对流对电镀过程的具体影响。

之后,Ji等<sup>[58]</sup>采用有限元方法探讨了电镀槽结构对镀孔内浓度极化及电流分布的影响。研究结果从镀液对流调控孔内铜传质的角度,阐释了新型镀槽提升镀层均匀性的原因。但是,该仿真研究未涉及对流与添加剂耦合调控孔内铜沉积的分析。后续,该研究团队<sup>[52]</sup>研究对流与盲孔结构对电镀性能的影响,发现盲孔结构对孔内镀液对流分布有显著影响。例如,矩形和倒梯形盲孔有助于镀液流动,提升填充电镀效率;而梯形和鼓形盲孔则不利于镀液流动。该仿真工作考虑了添加剂与对流的耦合作用,仿真结果与电镀实验建立了良好的吻合度。

与镀液对流等关键因素相比,脉冲电镀制度在高AR值微孔填充电镀方面展现出独特优势,因为脉冲电镀能够增强阴极的电化学极化并降低阴极浓极化。基于此,一些学者采用有限元仿真来研究脉冲电镀参数的作用规律。Georgiadou等<sup>[59]</sup>研究了脉冲电镀在抑制剂作用下对沟槽填充性能的影响,揭示了脉冲参数对镀层阶梯覆盖率的影响规律。进一



步的研究<sup>[60]</sup>得到了在无添加剂的情形下,消除盲孔填充孔隙的脉冲参数设置规律。之后, Matsuoka等<sup>[61]</sup>关注了脉冲参数对TSV孔内加速剂分布的影响。研究表明,采用大电流的短时反向脉冲参数有助于消耗孔口区的CuCl,减少加速剂失活,促进超级填充电镀。尽管脉冲电镀在调控高宽比盲孔填充电镀方面具有优势,但近年来相关研究较少,特别是在数值仿真领域。这可能与先进添加剂配方等关键技术的快速发展有关。这些技术能有效应对高深径比盲孔电镀缺陷问题,减少了对脉冲电镀的需求,避免了其低效率、操作复杂和高成本等问题。

综上所述,数值仿真技术在铜填充电镀工艺的优化研究中发挥着重要作用,但也面临着模型简化、参数不确定性和计算资源限制等挑战。在模型简化方面,由于对电镀过程中某些电化学作用的认识不足,现有的仿真模型往往对实际电镀过程进行了简化,而过度简化可能导致仿真结果与实际情况存在偏差。在参数不确定性方面,数值仿真依赖于精确的输入参数。例如,添加剂的扩散系数和吸附常数等参数通常难以精确测量,而不精确的输入参数可能导致仿真结果产生误差。在计算资源限制方面,电镀仿真通常需要将有限元模型简化为单一孔槽结构,甚至在涉及流体计算时需要忽略流体与其他物理场的耦合作用,这种简化处理可能会导致无法捕获真实的填充电镀过程信息。未来应该结合人工智能(AI)技术来综合解决这些问题。例如,利用AI技术和分子动力学技术提高捕获关键动力学参数的精准度,以及采用AI技术来提高数值仿真的效率。

## 4 结 语

盲孔铜填充电镀技术是实现电子互连制造的核心步骤。当前,开发高效的电镀添加剂和电镀工艺是该领域面临的主要挑战。数值仿真技术等新方法在揭示添加剂的电化学作用机制、识别有效官能团的结构特性,阐释其在盲孔填充过程中的作用,以及探明施镀关键参量的作用规律等方面展现出独特的优势。

尽管数值仿真提供了深刻的见解,然而仍然有诸多悬而未决的问题有待解决。展望未来,电子电镀铜研究应当关注以下方向:

(1)在高端芯片供不应求的大背景下,高速填充电镀铜添加剂的需求日益迫切。在大电流作用下,常规添加剂面临失效的挑战。有必要细致探索添加

剂在铜快速沉积过程中的失效机制,采用DFT计算等先进技术辨识适应大电流环境的官能团特征,为预测和设计出满足高速电镀铜的新型添加剂提供指南。

(2)电子互连结构缩减至纳米尺度是电子器件高度集成化的必然趋势。在纳米级互连结构中,传统的理论模型可能不再适用。有必要重新考虑和修正电中性原则、滞流扩散层以及量子效应等关键理论,为纳米级互连结构的电镀数值仿真提供更准确的理论支持,指导新兴电镀体系的添加剂配方及电镀工艺的发展。

## 参考文献

- [1] 廖小茹,李真,谭柏照,等. 金属铜电沉积调控及其在芯片制造中的应用[J]. 中国科学: 化学, 2023, 53(10): 1989-2007.
- [2] 周苗淼,张雨,沈喜训,等. 芯片电镀铜添加剂的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(2): 60-65.
- [3] Ogutu P, Fey E, Dimitrov N. Superconformal filling of high aspect ratio through glass vias (TGV) for interposer applications using TNBT and NTBC Additives[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(9): 457-464.
- [4] Wang F, Wang F L, Liu X M. The key role of suppressor diffusion in defect-free filling of the through-silicon-via with high depth[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2019, 29(5): 055005.
- [5] Zhu Q S, Zhang X, Liu C Z, et al. Effect of reverse pulse on additives adsorption and copper filling for through silicon via[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(1): 3006-3012.
- [6] 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.
- [7] Dow W P, Huang H S, Yen M Y, et al. Roles of chloride ion in microvia filling by copper electrodeposition: II. Studies using EPR and galvanostatic measurements[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2005, 152(2): 77-88.
- [8] Dow W P, Chiu Y D, Yen M Y. Microvia filling by Cu electroplating over a Au seed layer modified by a disulfide[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(4): 155-167.
- [9] Garcia-Cardona 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): 143-148.
- [10] 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): 211-219.
- [11] Lai Z Q, Wang S X, Wang C, et al. A comparison of typical additives for copper electroplating based on the oretical computation[J]. *Computational Materials Science*, 2018(147): 95-102.
- [12] Wang F L, Le Y P. Bis-(3-sulfopropyl) disulfide acceleration of copper electrodeposition via molecular dynamics andquantum chemical calculations[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2020, 15(6): 4931-4943.
- [13] Xiao Z L, Zhou Z H, Song L B, et al. Electrochemical studies and molecular dynamics simulation of the interaction between accelerators and Cu surface during the electroplating process[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2019, 14(5): 4705-4717.
- [14] Wang F L, Le Y P. Experiment and simulation of single inhibitor SH110 for void-free TSV copper filling[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 12108.
- [15] 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.
- [16] Feng Z V, Li X, Gewirth A A. Inhibition due to the interaction of polyethylene glycol, chloride, and copper in plating baths: asurface-enhanced raman study[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(35):9415-9423.
- [17] 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.
- [18] 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(1/2): 167-177.
- [19] Lai Z Q, Wang C, Huang Y Z, et al. Temperature-dependent inhibition of PEG in acid copper plating: theoretical analysis and experiment evidence[J]. *Materials Today Communications*, 2020(24): 100973.
- [20] Ren P H, An M Z, Yang P X, et al. Unveiling the synergistic inhibition of Cl<sup>-</sup> copper plating: Pivotal roles of adsorption and desorption[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2021(898): 115624.
- [21] 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.
- [22] Dow W P, Li C C, Su Y C, et al. Microvia filling by copper electroplating using diazine black as a leveler[J]. *Electrochimica Acta*, 2009(54): 5894-5901.
- [23] Dow W P, Li C C, Lin M W, et al. Copper fill of microvia using a thiol-modified Cu seed layer and various levelers[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156 (8): 314-320.
- [24] Bozzini B, Mele C, D'urzo L, et al. An electrochemical and in situ SERS study of Cu electrodeposition from acidic sulphate solutions in the presence of 3-diethylamino-7-(4-dimethylaminophenylazo)-5-phenylphenazinium chloride (Janus Green B)[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006(36): 973-981.
- [25] Li Y B, Wang W, Li Y L. Adsorption behavior and related mechanism of Janus Green B during copper via-filling process[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156(4): 119-124.
- [26] Wang C, Zhang J Q, Yang P X, et al. Electrochemical behaviors of Janus Green B in through-hole copper electroplating: An insight by experiment and density functional theory calculation using Safranin T as a comparison[J]. *Electrochimica Acta*, 2013(92): 356-364.
- [27] Tang M X, Zhang S T, Qiang Y J, et al. 4, 6-Dimethyl-2-mercaptopyrimidine as a potential leveler for microvia filling with electroplating copper[J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(64): 40342-40353.
- [28] Lai Z Q, Wang S X, Wang C, et al. Computational analysis and experimental evidence of two typical levelers for acid copper electroplating[J]. *Electrochimica Acta*, 2018(273): 318-326.
- [29] 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.
- [30] Li J, Xu J, Wang X M, et al. Novel 2, 5-bis (6-(trimethylamonium) hexyl)-3, 6-diaryl-1, 4-diketopyrrolo [3, 4-c] pyrrole pigments as levelers for efficient electroplating applications[J]. *Dyes and Pigments*, 2021(186): 109064.
- [31] Tao Z H, Tengxu L J, Long Z Y, et al. Evaluating the via filling performance with thin surface Cu by the synergistic



- effect of different additives[J]. *Thin Solid Films*, 2022(757): 139390.
- [32] Zhou M M, Meng Y C, Ling J W, et al. 5-Amino-1, 3, 4-thiadiazole-2-thiol as a new leveler for blind holes copper electroplating: Theoretical calculation and electrochemical studies[J]. *Applied Surface Science*, 2022(606): 154871.
- [33] Madore C, Matlosz M, Landolt D. Blocking inhibitors in cathodic leveling: I. theoretical analysis[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1996, 143(12): 3927-3936.
- [34] Andricacos P C, Uzoh C, Dukovic J O, et al. Damascene copper electroplating for chip interconnections[J]. *IBM Journal of Research and Development*, 1998, 42(5): 567-574.
- [35] West A C. Theory of filling of high - aspect ratio trenches and vias in presence of additives[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2000, 147(1): 227-232.
- [36] Cao Y, Taephaisitphongse P, Chalupa R, et al. Three-additive model of superfilling of copper[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(7): 466-472.
- [37] Moffat T P, Wheeler D, Huber W H, et al. Superconformal electrodeposition of copper[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2001, 4(4): 26-29.
- [38] West A C, Mayer S, Reid J. A superfilling model that predicts bump formation[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2001, 4(7): 50-53.
- [39] Moffat T P, Wheeler D, Edelstein M D, et al. Superconformal film growth: Mechanism and quantification[J]. *IBM Journal of Research & Development*, 2005, 49(1): 19-36.
- [40] Moffat T P, Wheeler D, Kim S K, et al. Curvature enhanced adsorbate coverage mechanism for bottom-up superfilling and bump control in damascene processing[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 53(1): 145-154.
- [41] 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): 702-711.
- [42] Akolkar R, Landau U. Mechanistic analysis of the “bottom-up” fill in copper interconnect metallization[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156(9): 351-359.
- [43] Adolf J, Landau U. Predictive analytical fill model of interconnect metallization providing optimal additives concentrations[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2011, 158(8): 469-476.
- [44] Zhang Y Z, Sun Y N, Ding G F, et al. Numerical simulation and mechanism analysis of through-silicon via (TSV) filling using an Arbitrary Lagrange-Eulerian (ALE) method[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(10): 540-549.
- [45] Kondo K, Yonezawa T, Mikami D, et al. High-aspect-ratio copper-via-filling for three-dimensional chip stacking: II. Reduced electrodeposition process time[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(11): 173-177.
- [46] Dow W P, Liu C W. Evaluating the filling performance of a copper plating formula using a simple galvanostat method[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2006, 153(3): 190-194.
- [47] Dow W P, Yen M Y, Chou C W, et al. Practical monitoring of filling performance in a copper plating bath[J]. *Electrochemical and Solid-state Letters*, 2006, 9(8): 134-137.
- [48] Dow W P, Yen M Y, Lefebvre M J. Studies of microvia filling mechanism and a novel Cu plating formula[C]// Lo W C. *Proceedings of the 2007 International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology*. Taipei, Taiwan: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2007: 123-126.
- [49] Dow W P, Yen M Y, Liao S Z, et al. Filling mechanism in microvia metallization by copper electroplating[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(28): 8228-8237.
- [50] Lee M H, Lee Y, Oh J H, et al. Microvia filling with copper electroplated with quaternary ammonium-based leveler: the evaluation of convection-dependent adsorption behavior of the leveler[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(14): 1051-1055.
- [51] Zhang Y Z, Ding G F, Wang H, et al. Effect of external factors on copper filling in 3D integrated through-silicon-vias (TSVs)[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2015, 162(9): 427-434.
- [52] Ji L X, Nie H X, Su S D, et al. Study of microvia filling process based on multi-physical coupling[J]. *Transactions of the IMF*, 2018, 96(2), 86-94.
- [53] Tenno R, Pohjoranta A. An ALE model for prediction and control of the microvia fill process with two additives[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(5): 383-388.
- [54] Song C S, Wang Z Y, Tan Z M, et al. Moving boundary simulation and experimental verification of high aspect-ratio through-silicon-vias for 3-D integration[J]. *IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing*

Technology, 2011, 2(1): 23-31.

- [55] Song C S, Wu H, Jing X M, et al. Numerical simulation and experimental verification of copper plating with different additives for through silicon vias[C]// Wu H L H and Lee S W R. Proceedings of the 2012 4th Electronic System-Integration Technology Conference. Amsterdam, Netherlands: Institute of Electrical and Electronics Engineers, 2012: 1-6.
- [56] Wang F L, Zhao Z P, Wang F, et al. A novel model for through-silicon via (TSV) filling process simulation considering three additives and current density effect[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2017, 27(12): 125017.
- [57] Shi S, Wang X F, Xu C L, et al. Simulation and fabrication of two Cu TSV electroplating methods for wafer-level 3D integrated circuits packaging[J]. Sensors and Actuators A: Physical, 2013(203): 52-61.

- [58] Ji L X, Wang S X, Wang C, et al. Improved uniformity of conformal through-hole copper electrodeposition by revision of plating cell configuration[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2015, 162(12): 575-583.
- [59] Georgiadou M, Veyret D. Modeling of transient electrochemical systems involving moving boundaries: parametric study of pulse and pulse-reverse plating of copper in trenches[J]. Journal of the Electrochemical society, 2002, 149(6): 324-330.
- [60] Georgiadou M, Veyret D. Optimization of trench filling during copper electrodeposition by additives and pulse plating[J]. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture, 2003, 217(6): 857-863.
- [61] Matsuoka T, Otsubo K, Onishi Y, et al. Inverse analysis of accelerator distribution in copper through silicon via filling[J]. Electrochimica Acta, 2012(82): 356-362.

\*\*\*\*\*

\*上接 52 页\*

### 3 结论

本文基于三阶盲孔叠孔模型,采用仿真手段探究了叠孔方式、板材材料、焊盘宽度、板材厚度对孔铜热应力分布的影响规律,得出以下结论:

(1)叠孔方式会显著影响孔铜结构的热应力分布,采用一阶错孔叠孔方式可以得到较低的热应力分布。

(2)板材材料对孔铜热应力分布有着较大的影响,且随着板材热膨胀系数的增大,孔铜各个位置的热应力增大,当热膨胀系数 $\alpha_1$ 和 $\alpha_2$ 为 $60 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 和 $360 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ 时,最大应力达到了147.9 MPa,具有较高的失效风险。

(3)相比于其它条件,焊盘宽度的变化对孔铜热应力的分布影响较小;环宽为125  $\mu\text{m}$ 时孔铜的失效概率最低。

(4)板材厚度的增加,孔铜各个位置的热应力分布增大,9和10处热应力受到的影响最大,当板材厚度为60  $\mu\text{m}$ 和120  $\mu\text{m}$ 时,热应力的差值为8.9 MPa。

### 参考文献

- [1] 张浩敏,李晓倩,张旭武,等. BGA 封装的焊点失效分析[J]. 电子产品可靠性与环境试验, 2021, 39(1): 32-38.

- [2] 毛信龙. PCB 组件在再流焊过程中热变形的建模与仿真[D]. 天津: 天津大学, 2005.
- [3] 陈世金,徐缓,邓宏喜,等. 印制电路板电镀填盲孔失效分析[J]. 电子科学技术, 2014, 1(1): 21-25.
- [4] 赵健. PCB 组件热—力分析的有限元模型及仿真[D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [5] 梁东成,陈东东,张欣,等. 温度冲击下多器件组装 PCB 板热应力及寿命分析[J]. 有色金属工程, 2022, 12(2): 14-23.
- [6] Shen Y F, Wang H, Frede B. Thermal Modeling and design optimization of PCB vias and pads[J]. IEEE Transactions on Power Electronics, 2020, 35(1): 882-900.
- [7] Zhou Z D, Chen J H, Chen Y. Failure analysis of printed circuit board solder joint under thermal shock[J]. Coatings, 2023, 12(3): 572.
- [8] Ji L N, Yang Z G, Liu J S. Failure analysis on blind vias of PCB for novel mobile phones[J]. Journal of Failure Analysis and Prevention, 2008, 8(6): 524-532.
- [9] 潘小勇. 流体力学与传热学[M]. 南昌: 江西高校出版社, 2019: 362.
- [10] 戴宏胜,龚曙光,周常荣,等. 基于有限元分析的掘进机回转平台结构优化设计[J]. 现代制造工程, 2010, (7): 97-100, 121.