

# 封装基板叠层互连电镀铜的均匀性研究\*

何琳<sup>1</sup>, 谭泽<sup>2</sup>, 陈苑明<sup>3</sup>, 何为<sup>2,3</sup>

(1. 重庆大学图书馆, 重庆 400044; 2. 广东光华科技股份有限公司, 广东 汕头 515000;

3. 电子科技大学电子薄膜与集成器件国家重点实验室, 成都 610054)

**摘要:**采用恒电流测试、循环伏安测试和恒电位测试等技术手段分析了镀液体系中加速剂 SPS、抑制剂 EO/PO 和  $\text{Cl}^-$  对电镀铜效果的影响。在由  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 与  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1.80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 组成的基础镀液体系中同时加入 SPS ( $0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )、EO/PO ( $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和  $\text{Cl}^-$  ( $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 可以控制铜沉积层表面微观形貌的均匀性。阴极板抖动手段可以控制电镀填铜的宏观均匀性。由此获得的厚度均一、侧蚀小且纯度高的电镀铜柱与精细铜线可以较好地满足制作封装基板叠层互连的可靠性。

**关键词:**封装基板; 互连; 电镀铜; 均匀性

**中图分类号:** O646.5

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1672-6693(2016)04-0128-07

封装基板叠层互连的高密度与高可靠性构建才能满足芯片大规模集成化的发展要求。早期的封装基板叠层互连是采用导电银浆填充互连方法实现的, 但是导电银浆中的银颗粒自身会发生氧化从而降低互连的导电性, 且电信号在传输过程中所产生的热量会加速导电银浆的树脂老化, 这就导致了导电浆料填充互连方法正逐渐被淘汰<sup>[1]</sup>。电镀铜表现出优良的工作可靠性与电传输性能, 是当今封装基板叠层互连的最常用方法, 而且电镀填铜式叠盲孔的设计有利于推动封装基板制造的高密度化。

封装基板与裸芯片经焊接才能形成系统器件, 而封装基板的板面厚度差异会引起焊接应力的增加, 其平整性直接影响芯片与封装基板间互连的可靠性。粗糙的电镀铜生长会使高频电信号传输产生严重的趋肤效应, 引发电信号传输的失真<sup>[2]</sup>。提高电镀铜的均匀性是封装基板平整制作的有效解决方法之一。Yung 等人<sup>[3]</sup>提出用脉冲电镀的方法改善电镀铜的均匀性, 并考察了反向电镀时间、反向电流密度、波形和搅动等脉冲电镀参数对提高均匀性的影响。常规电镀铜系统所用的阳极磷铜颗粒大小、形貌结构和比表面的改变会引起电镀系统中的电流密度变得不稳定以及使得电力线产生不稳定的分布, 而采用基于氧化铜的不溶性钛网阳极电镀系统可以消除阳极磷铜所引起的问题, 有利于形成均匀的铜沉积效果<sup>[4]</sup>。Yang 等人<sup>[5]</sup>使用控制分段阳极电流分布的方法, 显著地提高了电镀均匀性。染料型整平剂(如 Janus Green B 和 Diazine Black)也常用作提高电镀铜的均匀性, 其化学结构中的季铵阳离子能择优吸附在铜沉积层的突起部分<sup>[6]</sup>, 进而引起铜沉积层的低洼区域优先发生铜离子还原反应, 但是这些整平剂容易产生晶界缺陷而不利于高质量填铜工艺, Dow 等人<sup>[7-8]</sup>发现当使用二嗪黑(Diazine Black)作为电镀铜的整平剂时, 镀瘤和针孔会富集于沉积铜层的表面。此外优化添加剂浓度和电镀参数也是改善电镀铜均匀性的另一个有效方法<sup>[9]</sup>。

本文主要研究在添加剂辅助的电镀铜过程中, 通过使用有效添加剂的手段来改善铜柱与铜线的沉积均匀效果。应用电化学测试考察了在镀液体系中添加不同添加剂种类的电化学机制, 所沉积的铜颗粒用 SEM, XRD 与金相显微镜等进行表征。

## 1 实验步骤

含有不同添加剂种类的镀液体系分别加入玻璃容器中, 采用三电极的 AUTOLAB 电化学工作站(PGSTAT 302N)研究不同镀液体系的电化学机制, 测试温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 。工作电极选用直径为 3 mm 的旋转圆盘电极(Rota-

\* 收稿日期: 2015-09-29 修回日期: 2016-05-11 网络出版时间: 2016-07-07 16:31

资助项目: 广东省引进创新科研团队专项(No. 201301C0105324342)

作者简介: 何琳, 女, 馆员, E-mail: 1144022046@qq.com

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20160707.1631.008.html>

ting disk electrode, RDE);对电极选用小铜棒,且小铜棒放置于小玻璃管中,并用多孔陶瓷封住玻璃管的末端,以防止测试过程铜棒与添加剂的直接接触;参比电极则选用饱和硫酸亚汞电极(Saturated mercurous sulfate electrode, SSE)。电化学分析实验所用的基础镀液体系由  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1.80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )和去离子水组成;加速剂选用聚二硫二丙烷磺酸钠(Bis-(sodium sulfopropyl)-disulfide, SPS),浓度为  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ;抑制剂选用环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物(Ethylene oxide-propylene oxide co-polymer, EO/PO),浓度为  $2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。利用恒电流测试、循环伏安测试(Cyclic voltammetry, CV)和恒电位测试等方法分析添加剂对电镀铜的作用机理,并评估其对填铜效果的影响。

恒电流测试的条件是在阴极电流密度为  $-20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的情况下,含  $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Cl}^-$  基础镀液体系在  $600 \text{ s}$  时加入质量浓度为  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 EO/PO,在  $1000 \text{ s}$  时再加入质量浓度为  $0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 SPS,观察镀液体系的电势变化趋势。

CV 测试的条件是 RDE 的旋转速度与扫描速率分别为  $2500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  与  $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ,同时观察镀液体系电流与电势的对应变化趋势。

由于当电势低于  $-685 \text{ mV vs SSE}$  时,溶液会产生析氢现象,所以为了防止析氢对电沉积铜的影响,恒电位测试时的电势保持为  $-685 \text{ mV vs SSE}$ 。恒电势测试时,RDE 的旋转速度为  $2500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ,观察 RDE 沉积铜时的电流密度变化。

阻挡层基板上的导电超薄铜层是通过物理气相沉积(Physical vapor deposition, PVD)方法完成的,其中溅射铜层厚度为  $1 \mu\text{m}$ ,溅射功率为  $20 \text{ kW}$ ,氩气流速为  $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;然后在基板的 PVD 铜层表面完成干膜热压、曝光与显影;再将基板用电镀夹具夹紧而充当阴极,放置在添加了 SPS ( $0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )、EO/PO ( $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )和  $\text{Cl}^-$  ( $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )的基础镀液体系中进行电镀铜的反应,具体流程如封三彩图 1 所示。电镀铜过程是在垂直连续电镀线上完成的,并保持持续的空气搅动,电流密度控制在  $-20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。使用扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)观察电镀铜的表面形貌,利用金相显微镜观察电镀铜的切片效果,用 X 射线衍射(X-ray diffraction, XRD)仪测定电镀铜的晶体生长方向,并用 X 射线能谱仪(Energy dispersive spectrometer, EDS)分析电镀铜的纯度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 电镀铜添加剂的作用机制

为了研究添加剂对电镀铜的作用机制,考察了在恒电流情况下不同添加剂的加入对镀液体系的电势变化,结果如图 2 所示。在  $0 \text{ s}$  时,含  $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cl}^-$  的镀液体系的初始电势值为  $-0.45 \text{ V}$ ,随后出现电势下降的趋势,在  $600 \text{ s}$  时镀液体系的电势值为  $-0.51 \text{ V}$ ,其原因是镀液中存在的  $\text{Cl}^-$  是电镀铜过程的良好去极化剂<sup>[10]</sup>,其可以充当电子传递媒介进而促使  $\text{Cu}^{2+}$  转变为  $\text{Cu}^{+}$ <sup>[11]</sup>。 $\text{Cu}^+$  是电镀还原铜过程的中间体,其会以  $\text{CuCl}$  的形式富集于电极表面。在  $600 \text{ s}$  时,将  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 EO/PO 加入含  $\text{Cl}^-$  的基础镀液体系中,镀液体系的电势立即降低了  $198 \text{ mV}$ ;在  $600 \sim 1000 \text{ s}$  的时间段内,电极表面吸附/解吸的 EO/PO 逐渐达到平衡状态,含  $\text{Cl}^-$  的基础镀液体系的电势稳定于  $-670 \text{ mV}$ 。EO/PO 的加入所产生的强烈极化作用表明了 EO/PO、 $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cl}^-$  确实形成了一种复杂的结合体(即抑制层),即使在反应条件下,抑制层能限制  $\text{Cu}^+$  和  $\text{Cu}^{2+}$  移向电极表面<sup>[12]</sup>。在  $1000 \text{ s}$  时加入加速剂 SPS,镀液体系的电势立即快速上升,其原因是在持续铜沉积的过程中,SPS 能破坏 EO/PO- $\text{Cu}$ - $\text{Cl}$  抑制层结构而使  $\text{Cu}^+$

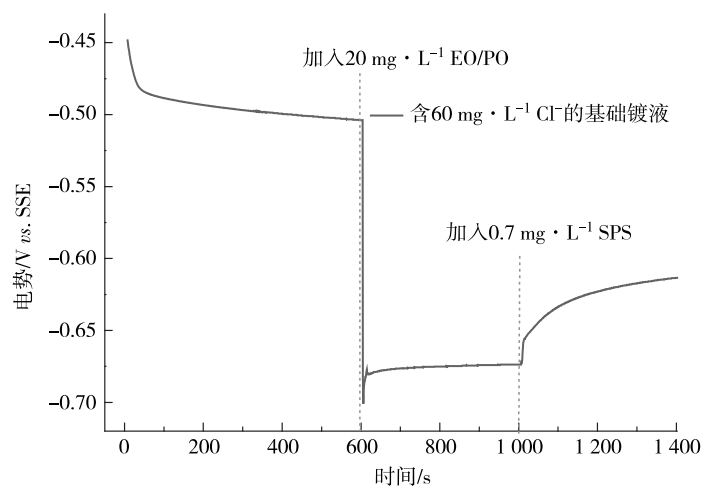


图2 恒电流情况下,将添加剂加入到镀液体系时溶液的电势变化

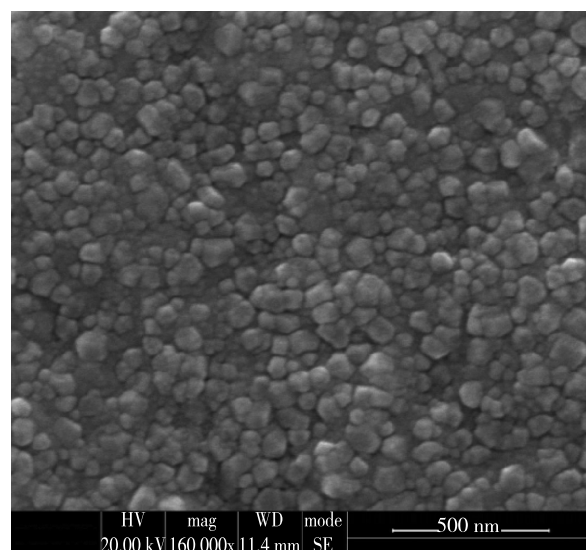
Fig. 2 Potential transients of GM with the injection of additives in  $\text{Cl}^-$ -including electrolyte

解析出来,且能取代抑制层吸附于电极的表面<sup>[13]</sup>。在 1 000~1 400 s 内,含  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cl}^{-}$  的基础镀液体系的电势则再次提高了 63 mV,其原因是  $\text{Cl}^{-}$  能与 SPS 形成更多的 SPS-Cl 吸附层,并抢占 EO/PO 吸附层在电极表面的位置,进而 SPS 的电极表面吸附作用主导着电化学反应,加快铜沉积的速率<sup>[11]</sup>。加速剂 SPS 主导的铜沉积过程可增加发生还原反应的铜离子数量,铜晶核数量增多,铜颗粒密度的减小有利于形成致密的铜层。

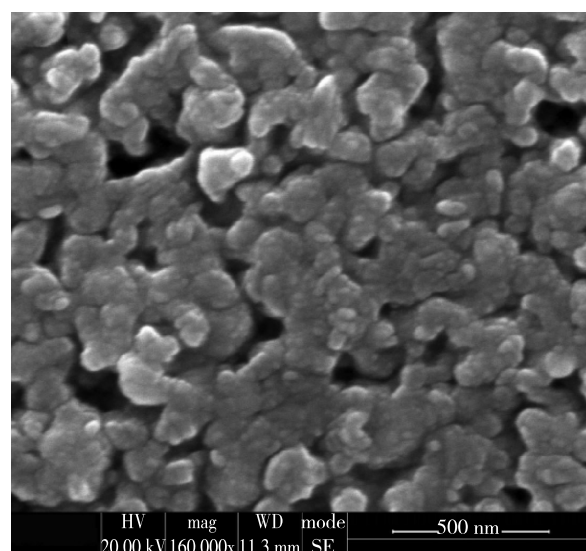
## 2.2 铜电镀生长的均匀性

使用含不同添加剂的镀液体系电镀铜后,镀铜层表面微观形貌如图 3 所示。含 EO/PO、SPS 和  $\text{Cl}^{-}$  的镀液体系完成电化学沉积过程后,沉积铜表现出颗粒尺寸均匀、颗粒结构细致,如图 3a 所示;只含 SPS 和  $\text{Cl}^{-}$  的镀液体系所沉积的铜层呈现局部铜颗粒的团聚,且表面空隙非常多,从而使铜层的电阻值增大,如图 3b 所示;只含 EO/PO 和  $\text{Cl}^{-}$  的镀液体系完成电化学沉积过程后,沉积铜层虽然呈现出致密铜颗粒生长结果,但其表面凹凸不平,如图 3c 所示。

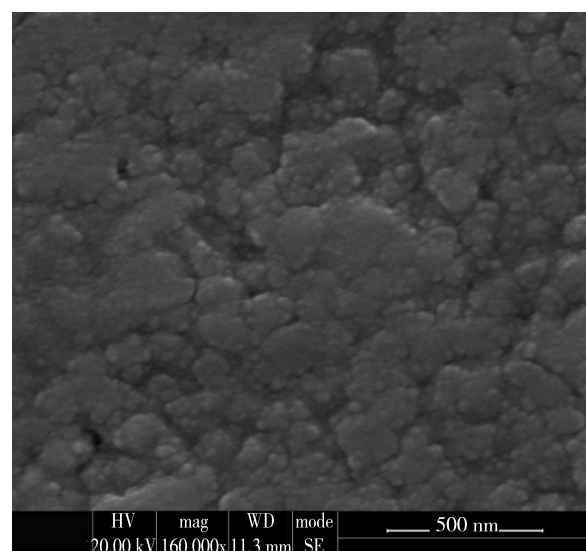
采用 CV 测试和恒电位测试来分析不同镀液体系沉积不同微观形貌铜层的原因。CV 曲线显示不同镀液体系电流与电势间的变化关系(图 4)。与图 4 曲线 a 的基础镀液体系相比,含 SPS-Cl 镀液体系的 CV 回线的剥铜面积更宽(图 4 曲线 b),SPS 的加入可以显著地提高沉积铜的氧化-溶解电势范围,同时也说明了铜沉积速率明显增大,这是由于  $\text{Cl}^{-}$  存在的情况下,SPS 可以有效地加快铜的沉积。另外,含 SPS-Cl 镀液体系的电流密度在 400 s 时高达  $88.7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,比基础镀液体系大  $3.3 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (图 5 曲线 a 与 b),大电流密度则表示快速的铜沉积速率。镀液体系的 SPS 会优先吸附在 PVD 铜层活性较高的铜颗粒上,并且首先在这些颗粒上发生铜沉积反应,但是电流密度太高会引起 SPS 所吸附的 PVD 颗粒发生过快的新生铜颗粒生长,最终导致产生有缺陷的铜沉积效果,结果与图 3b 的一致。当基础镀液体系中加入 EO/PO-Cl 后,镀液体系的 CV 回线的剥铜面积变小(图 4 曲线 c),其原因是含 EO/PO-Cl 镀液体系的铜沉积速率主要由 EO/PO 决定,而不是  $\text{Cu}^{2+}$  的扩散<sup>[14]</sup>。含 EO/PO-Cl 的镀液体系电流密度低,仅为  $-17.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (图 5 曲线 c),电流密度降低的原因是阴极表面被强吸附性的 EO/PO-Cl 层覆盖,EO/PO-Cl 层增加了界面粘度,阻碍了电解质的传递过程,最终导致阴极表面沉积铜减少。另外,文献<sup>[15]</sup>也报道了镀液体系同时存在  $\text{Cl}^{-}$  和抑制剂的情况下,沉积铜的形貌会受到影响;当沉积速率非常低时,铜颗粒生长过程受到强抑制的作用会使不同晶面的生长速率保持一致<sup>[16]</sup>。图 3c 是含 EO/PO-Cl 镀液体系的沉积铜层



a 含有  $\text{Cl}^{-}$ 、EO/PO 和 SPS 的基础镀液体系的电镀铜层



b 含有  $\text{Cl}^{-}$  和 SPS 的基础镀液体系的电镀铜层



c 含有  $\text{Cl}^{-}$  和 EO/PO 的基础镀液体系的电镀铜层

图 3 含不同添加剂的基础镀液体系的沉积铜层的表面形貌  
Fig. 3 Surface morphology of copper deposits with different additives in base electrolyte

表面微观形貌,由于受到 EO/PO 的抑制作用,含 EO/PO-Cl 的镀液体系虽然能产生非常多的微小铜晶核,但是这些铜晶核发生了局部团聚。

当基础镀液体系同时存在 SPS, EO/PO 与  $\text{Cl}^-$  时镀液体系,铜沉积速率再次变大(图 4 曲线 d),且沉积铜过程的稳定电流密度(图 5 曲线 d)比图 5 曲线 a 和 b 都要小,但大于曲线 c 的电流密度。当同时存在 SPS、EO/PO 和  $\text{Cl}^-$  时,EO/PO-Cl 抑制作用受到一定程度的减小。EO/PO-Cl 抑制作用减小的机制不是由动力学吸附决定,而是由电流密度决定<sup>[17]</sup>;图 5 曲线 d 也证实了这一观点,在 200 s 的时间内,含 SPS-EO/PO-Cl 的镀液体系的电流密度值从  $-20.6 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  变为  $-45.8 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,并在 400s 时电流密度稳定在  $-48.1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,明显大于含 EO/PO-Cl 的镀液体系的电流密度值。含 SPS, EO/PO 和  $\text{Cl}^-$  的镀液体系进行电镀铜的过程中,SPS 在铜表面的非优先区域能产生更多新的铜晶核,而 EO/PO 则降低沉积铜的颗粒密度。加速剂 SPS 和抑制剂 EO/PO 对铜表面位置的竞争效应有利于稳定地控制无缺陷铜颗粒的细密生长(图 3a)。因此,SPS, EO/PO 和  $\text{Cl}^-$  需同时加入基础镀液体系,添加剂间的协同效应才可保证铜沉积层表面形貌的均匀性<sup>[13,18]</sup>。

### 2.3 电镀铜柱的均匀性

电镀铜所用的镀液体系是一种低  $\text{Cu}^{2+}$  浓度 ( $0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 和高  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度 ( $1.80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的溶液体系,能在更广的电流密度范围实现电化学沉积过程,其原因是这种高酸低铜镀液体系自身电阻低,  $\text{Cu}^{2+}$  在镀液体系的传输所需的电流减小<sup>[8]</sup>。EO/PO 也是电化学沉积过程的一种良好润湿剂, PVD 铜层放进镀液体系时不受镀液体系内的离子作用而产生凹坑或其它缺陷<sup>[19]</sup> 而仍可保持初始平滑的铜表面状态。封装基板实现高密度互连需要孔径更小的互连孔,电镀填铜还会增加空气搅拌而改善镀液体系内电解质离子传递的均匀分布,从而消除浓差极化问题,但是空气搅拌所产生的气泡也会阻碍铜颗粒的生长(图 6a),部分干膜孔未能被铜颗粒完全填满。可是空气搅拌过程镀液体系内伴随产生的气泡也会渗透进干膜孔内,阻碍铜沉积填孔(图 6b)。阴极板周期性的抖动有利于电镀铜过程铜晶核的持续生长<sup>[20]</sup>。阴极板抖动手段有效地使气泡排出孔外,防止气泡在孔内的积累,镀液体系即可重新进入孔内而完成沉积铜的过程。因此,采用周期性抖动阴极的方法可减少气泡渗入孔内,保证电镀填铜的宏观均匀性。从封三彩图 7 的切片图可知,填铜所形成的铜柱具有良好的厚度分布均匀性。

### 2.4 电镀铜线的均匀性

底部铜层和铜沉积层的晶格取向使用 XRD 进行表征,结果如图 8 所示。PVD 铜层的主体晶体方向为 (1 1 1) 和 (2 0 0),且 (1 1 1) 方向的衍射峰强度比 (2 0 0) 方向的更强。在  $-20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度下进行添加剂辅助沉积铜后,沉积铜层生长的择优取向为 (1 1 1) 方向,而且形成很强的衍射峰,其原因是 (1 1 1) 方向与铜层表面相平行而表现出较低的表面能<sup>[21]</sup>,铜颗粒优先在此方向发生沉积。(1 1 1) 方向铜晶格结构的形成可减少铜界面缺陷的产生,防止铜层发生电迁移问题,提高铜互连的可靠性。Dow 等人<sup>[7]</sup> 指出在 (1 1 1) 方向所生长的铜原子

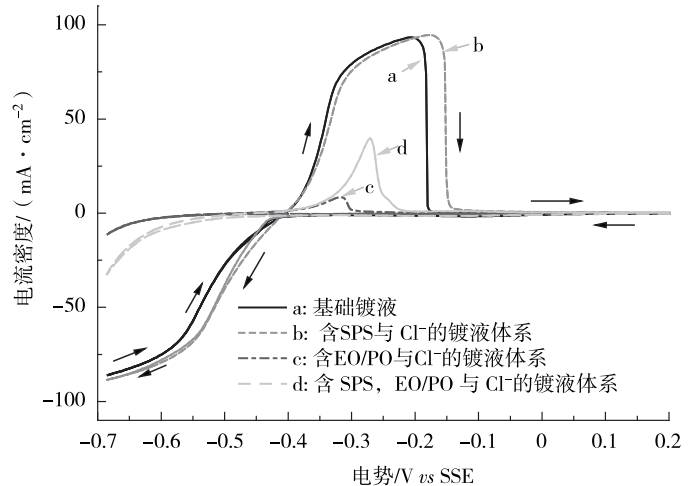


图 4 含不同添加剂的镀液体系在 RDE 沉积铜时的 CV 曲线  
Fig. 4 CV curves of copper deposition with different additives in electrolyte on RDE

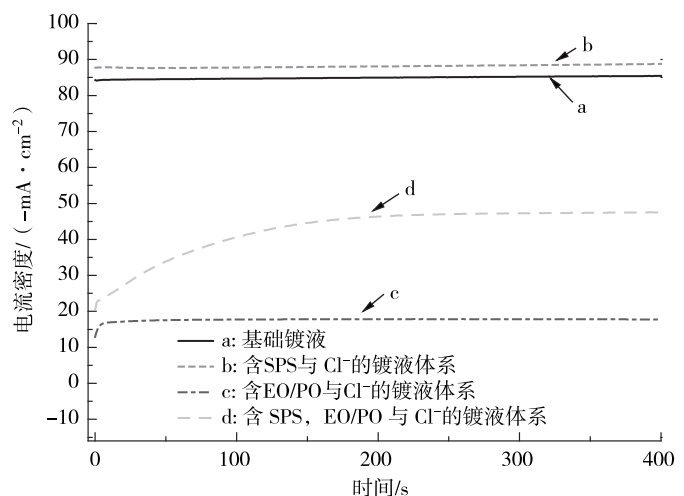
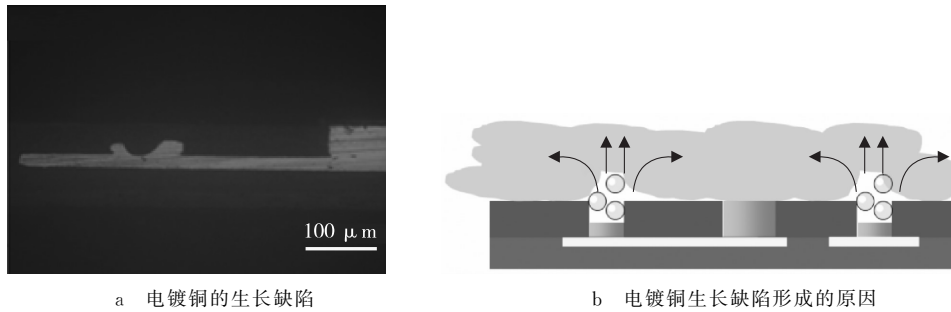


图 5 恒电势 ( $-685 \text{ mV vs SSE}$ ) 条件下, RDE 沉积铜时的电流密度变化

Fig. 5 Potentiostatic copper deposition at  $-685 \text{ mV vs SSE}$  on RDE

密度最高,所以这个方向铜层的蚀刻速率更快。因此,厚度仅为  $1\ \mu\text{m}$  的 PVD 铜层的主要晶格生长方向在(1 1 1)面上,因而非常容易完成蚀刻过程。如图 9 所示,蚀刻后铜线切片效果显示铜线侧蚀效果不明显,铜线制作效果优于使用电镀式半加成法制作的精细铜线<sup>[22]</sup>。



a 电镀铜的生长缺陷 b 电镀铜生长缺陷形成的原因

图 6 填铜过程的铜生长缺陷与其形成原因

Fig. 6 Growth defect and its formation of bottom-up copper deposition

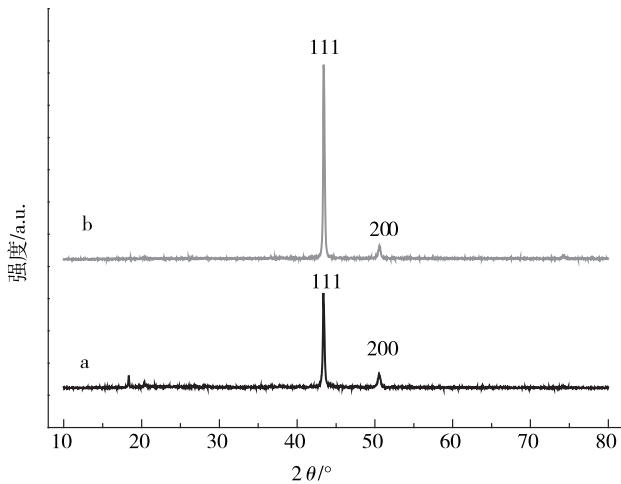


图 8 PVD 铜层(a)与 PVD 铜层表面电镀铜层(b)的 XRD 图

Fig. 8 XRD patterns of copper films for PVD copper (a) and copper deposition on PVD copper seed (b)

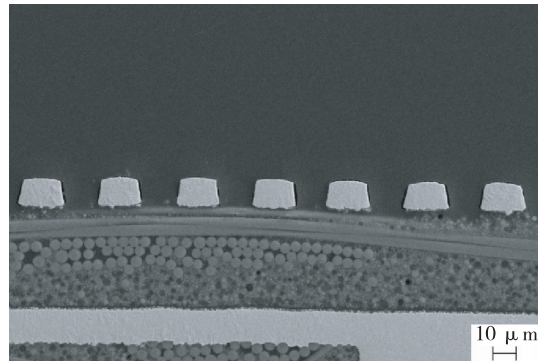
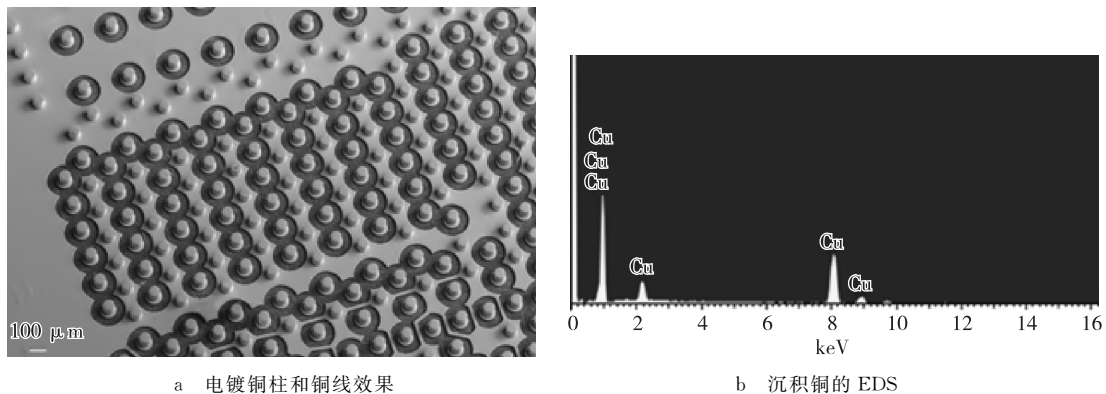


图 9 蚀刻后电镀铜线的切片图

Fig. 9 Cross section of fine copper lines after etching

### 3.5 均匀电镀铜的制作效果

铜柱和铜线的俯视效果如图 10a 所示。干膜孔沉积铜后蚀刻底铜所制作的铜柱和铜线都表现出良好的填铜效果,PVD 铜层表面沉积铜所制作的铜柱和精细线路均具有良好的厚度均匀性,满足精确的阻抗性能要求。EDS 结果(图 10b)则表明铜离子发生还原反应所沉积的铜颗粒纯度高,满足高质量铜沉积的要求。



a 电镀铜柱和铜线效果 b 沉积铜的 EDS

图 10 电镀铜柱平铜线的效果图和沉铜的 EDS

Fig. 10 Copper pillars and fine lines and EDS of copper deposits

## 4 结论

在  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1.80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 的基础镀液体系中加入浓度为  $0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 SPS、浓度为  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的 EO/PO 和浓度为  $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{Cl}^-$  三种添加剂,添加剂间的协同效应实现了铜沉积层表面微观形貌的均匀性。阴极板抖动手段可保证电镀填铜的宏观均匀性;晶格生长方向在(1 1 1)的电镀填铜可快速完成蚀刻过程从而减小侧蚀问题,使得精细铜线的均匀性良好。电镀铜颗粒的纯度高,满足高质量铜沉积的要求。有效地实现了电镀铜微观与宏观的均匀性控制,有利于封装基板叠层互连的高可靠性制作。

### 参考文献:

- [1] Kisiel R, Felba J, Borecki J, et al. Problems of PCB microvias filling by conductive paste[J]. *Microelectronics Reliability*, 2007, 47(2): 335-341.
- [2] Rakov A V, De S, Koledintseva M Y, et al. Quantification of conductor surface roughness profiles in printed circuit boards[J]. *IEEE Transactions on Electromagnetic Compatibility*, 2015, 57(2): 264-273.
- [3] Yung K C, Yue T M, Chan K C, et al. The effects of pulse plating parameters on copper plating distribution of microvia in PCB manufacture[J]. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 2003, 26(2): 106-109.
- [4] Chen Y, Lin J, Qiu T, et al. Characterization and application of aggregated porous copper oxide flakes for cupric source of copper electrodeposition [J]. *Materials Letters*, 2015, 139: 458-461.
- [5] Yang L, Radisic A, Deconinck J, et al. Copper plating uniformity on resistive substrate with segmented anode[C]// The electrochemical society. 224th ECS meeting. San Francisco: Electrical Society of Manchester Nh, 2013(29): 2089.
- [6] 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): D119-D124.
- [7] 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(24): 5894-5901.
- [8] Dow W P, Huang H S, Yen M Y, et al. Influence of convection-dependent adsorption of additives on microvia filling by copper electroplating[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(6): C425-C434.
- [9] Wang Z X, Wang S, Yang Z, et al. Influence of additives and pulse parameters on uniformity of through-hole copper plating[J]. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 2010, 88(5): 272-276.
- [10] Xiao N, Li N, Li D, et al. The synergistic effect between a triblock copolymer and chloride ions in Cu electrodeposition into microvias [J]. *ECS Solid State Letters*, 2012, 1(5): P67-P69.
- [11] Dow W P, Huang H S. Roles of chloride ion in microvia filling by copper electrodeposition I studies using SEM and optical microscope[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(2): C67-C76.
- [12] 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.
- [13] Huang Q, Baker O, Neal B C, et al. Leveler effect and oscillatory behavior during copper electroplating[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(9): D526-D531.
- [14] Huynh T M T, Weiss F, Hai N T M, et al. On the role of halides and thiols in additive-assisted copper electroplating [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 89: 537-548.
- [15] Bozzini B, Mele C, D'urzo L, et al. Electrodeposition of Cu from acidic sulphate solutions in the presence of PEG: an electrochemical and spectroelectrochemical investigation-Part I[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2006, 36(7): 789-800.
- [16] Bozzini B, Fanigliulo A, Serra M. Electrodeposition of star-shaped gold crystallites[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 231(4): 589-598.
- [17] Gallaway J W, Willey M J, West A C. Acceleration kinetics of PEG, PPG, and a triblock copolymer by SPS during copper electroplating[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156(4): D146-D154.
- [18] 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-D81.
- [19] Willey M J, McInerney E J. Adsorption and desorption kinetics of a block copolymer wetting agent used in copper electroplating[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156(3): D98-D103.
- [20] Leopold S, Herranen M, Carlsson J O. Spontaneous potential oscillations in the Cu(II)/tartrate and lactate systems, aspects of mechanisms and film deposition[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2001, 148(8): C513-C517.
- [21] Lee C, Lim J, Hwang S, et al. Characterization of flexible

copper laminates fabricated by Cu electro-plating process [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009, 19(4): 965-969.

[22] 陈苑明, 何为, 黄志远, 等. 电镀式半加成法制作精细线路

的研究[J]. 电镀与精饰, 2012, 34(7): 5-8.

Chen Y M, He W, Huang Z Y, et al. Manufacturing of fine lines process with electroplating [J]. Plating and Finishing, 2012, 34(7): 5-8.

## Uniformity of Copper Plating for Stacked Interconnection of Packaging Substrate

HE Lin<sup>1</sup>, TAN Ze<sup>2</sup>, CHEN Yuanming<sup>3</sup>, HE Wei<sup>2,3</sup>

(1. Library, Chongqing University, Chongqing 400047; 2. Guangdong Guanghua Sci-Tech Co., Ltd., Shantou Guangdong 515000; 3. State Key Laboratory of Electronic Thin Films and Integrated Devices, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 610054, China)

**Abstract:** Effects of SPS accelerator, EO/PO inhibitor and  $\text{Cl}^-$  in the electrolyte on copper plating were investigated using galvanostatic potential transient measurement, cyclic voltammetry test and potentiostatic measurement.  $0.7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  SPS,  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  EO/PO and  $60 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{Cl}^-$  were simultaneously injected into the base electrolyte with  $0.40 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  and  $1.80 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  so that the plating of microscopic copper could be controlled. Cathodic oscillatory was employed to form macroscopic uniform distribution of copper filling. Copper pillars and fine lines with uniform thickness; low undercutting and high purity are in good agreement with the requirement of reliable manufacture for stacked interconnection of package substrate.

**Key words:** packaging substrate; interconnection; copper electrodeposition; uniformity

(责任编辑 许 甲)