

先进封装中硅通孔(TSV)铜互连电镀研究进展

湛可馨^{1,3}, 高丽茵^{1,2*}, 许增光², 李哲¹, 刘志权^{1,2}

1. 深圳先进电子材料国际创新研究院, 深圳 518103
2. 中国科学院深圳先进技术研究院, 深圳 518055
3. 中国科学技术大学材料科学与工程学院, 沈阳 110016

摘要 随着摩尔定律接近极限, 超摩尔定律的2.5D/3D封装登上历史舞台。硅通孔(through silicon via, TSV)是实现多维封装纵向互连的关键技术, 也是目前高端电子制造领域的重要代表之一。概述了TSV铜互连的关键技术, 包括铜电镀液、电镀工艺和研究方法。认为TSV电镀铜技术难点在于无缺陷填充, 而添加剂是实现无缺陷填充的关键组分。归纳了TSV电镀铜的加速剂、抑制剂以及整平剂等多种添加剂, 指出随着TSV深宽比的不断提高, 对电镀工艺提出了更高的要求。介绍了仿真计算、电化学测试等电镀液添加剂作用机理的研究手段。随着研究手段的不断升级, 对添加剂作用机理研究更加深入透彻, 确保了高深宽比TSV镀铜的无缺陷填充, 进一步促进了先进封装的发展。

关键词 硅通孔; 电镀铜; 添加剂; 填充工艺; 表征方法

1965年, Gordon在《电子学》杂志发表《Cramming more components onto integrated circuits》^[1], 提出了著名的摩尔定律(Moore's Law), 即单位成本下, 芯片集成的复杂程度将以每年2倍的速度增长。1975年, Moore对此定律进行了修正, 认为在

爆发式增长后芯片的集成复杂度将减缓到每2年翻一番, 而造成这种局限的原因是由于集成电路以及器件的精细度受局限导致的^[2]。因此, 芯片集成的复杂程度比芯片面积或引线尺寸对器件性能提升的影响更大。随着现代高端电子产业的发展, 国

收稿日期: 2022-12-23; 修回日期: 2023-02-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(62104243, 62274172); 广东省自然科学基金项目(2022A1515011485)

作者简介: 湛可馨, 博士研究生, 研究方向为微电子封装材料, 电子信箱: kx.chen@siat.ac.cn; 高丽茵(通信作者), 副研究员, 研究方向为微电子封装材料及服役可靠性, 电子信箱: ly.gao@siat.ac.cn

引用格式: 湛可馨, 高丽茵, 许增光, 等. 先进封装中硅通孔(TSV)铜互连电镀研究进展[J]. 科技导报, 2023, 41(5): 15-26; doi:10.3981/j.issn.1000-7857.2023.05.002

际半导体技术蓝图(International Technology Roadmap for Semiconductors, ITRS)在2005年提出了“More than Moore”的概念,如图1(a)所示,即为了满足更低功耗、更高效率、更快速度的应用需求,Moore定律已经不再适用于现代高端电子器件制造,因此更复杂的芯片集成方式应运而生。

在过去的40年发展历程中,集成电路的封装结构从传统的平面结构历经变化已发展到2.5D/3D甚至异构集成(Heterogeneous Integration Packaging)模式,如图1(b)。在高端电子制造领域,以硅通孔(through silicon via, TSV)互连为基础的2.5D封装和3D封装模式是提高电子器件性能的关键技术。

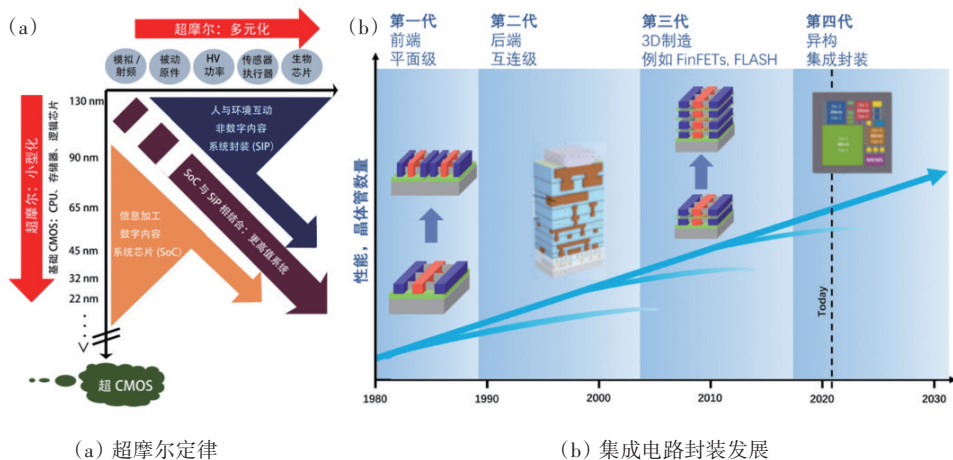


图1 半导体技术演变与发展

(来源: DARPA Microelectronics Technology Office 2020)

所谓TSV,即穿透Si晶圆实现各芯片层间电气互连的导电柱^[3],是继引线键合、载带自动焊和倒装芯片后的第四代互连技术^[4]。图2为一个3D集成电路(3D Integrate Circuit, 3D IC)的横截面示意图^[5],由一个包含4个存储芯片的转接板(interposer)、4个存储芯片、1个热芯片和1个机械芯片组成。

长度、实现高密度集成、减小传输延时噪声、降低芯片损耗、提高热膨胀可靠性的优势,预计采用TSV技术的封装体可以实现体积减小35%的同时达到8倍以上的带宽以及40%以下的耗电量^[6]。

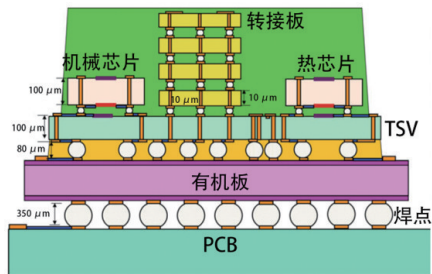


图2 3D IC截面示意

从图2可观察到,TSV有如下3个特征:(1)存在于芯片内部;(2)垂直贯穿整个芯片形成多层堆叠;(3)通过孔内材料导电实现电气互连。作为唯一的垂直电互连技术,TSV是先进电子封装最核心的技术之一,具有缩小封装尺寸、缩短芯片间互连

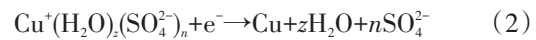
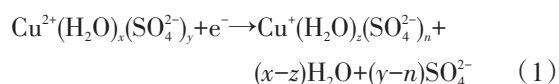
TSV制造包含刻蚀、绝缘以及金属化3部分。一般采用深反应离子刻蚀(deep reactive ion etching, DRIE)技术循环通入刻蚀气体在Si片上得到具有高深宽比的孔。为了防止Si导电引起的TSV漏电及串扰,一般在孔内沉积一层二氧化硅作为绝缘层,随后沉积一层钛或钼作为防止二氧化硅与金属层互渗的阻挡层。利用化学镀在阻挡层上沉积一层金属作为之后填孔的种子层,最终通过电镀在孔内填充金属完成金属化过程。在上述TSV制造中通过电镀的方式填充金属实现金属化电气互连的工艺是TSV技术的关键。TSV在填充过程中易产生缺陷或空洞影响器件的可靠性,工艺体系有待完善。因此,围绕TSV电镀的镀液添加剂、TSV电镀铜工艺和添加剂作用机理的研究方法进行综述,以期TSV镀铜技术提供参考。

1 电镀液体系研究进展

TSV 的填充材料包括铜^[7]、钨^[8]、镍^[9-10]等金属^[11-12]或掺杂多晶硅等非金属^[13],铜作为具有良好的导电能力、低电迁移性及低成本的金属,是目前大多数商用 TSV 选择的填孔材料。在芯片制造中,沉积金属的手段主要有以下几种:物理气相沉积(physical vapor deposition, PVD)、化学还原法、置换还原法和电镀。电镀与其他工艺相比不需要复杂的设备,可以在常温常压下进行,成本较低,在 TSV 金属填充中效率相对较高。

电镀铜工艺历史悠久,在电镀铜填充 TSV 工艺中,应用最多的是硫酸铜体系与甲基磺酸铜体系。甲基磺酸铜体系可以溶解更多 Cu^{2+} ,因此,当填充具有更大深宽比的 TSV 时,选择甲基磺酸铜体系更利于填孔。基础镀液的组成除了铜盐之外还有相应的酸,其作用主要是为了提高电镀液的导电能力以及防止铜盐水解,填孔一般采用高铜低酸体系。硫酸与甲基磺酸均属于强酸,长期使用会腐蚀设备,因此一些研究人员也在尝试使用醋酸等弱酸代替强酸加入到电镀液中^[14-15]。氯离子在镀液中有不可或缺的作用,从宏观角度上看,在电镀过程中,氯离子的存在可以提高阳极活性并防止阳极产生铜粉,减少电镀过程中产生的铜颗粒;从微观角度,氯离子作为电子桥可以与其他添加剂产生协同作用,辅助 TSV 电镀填孔。一般镀液中,氯离子的含量约 20~100 mg/L。韩国东亚大学 Lee 课题组^[7,16]通过 EBSD 表征毫米尺寸的 TSV 铜沉积情况,证明了孔内 Cu 的微观组织受氯离子影响,当氯离子浓度较高(80 $\mu\text{mol/L}$ 左右)时,孔底部会生长出高<110>取向的柱状晶。

如图 3 所示,一般在电镀时以可溶性铜板或不可溶金属板作为阳极,TSV 基板作为阴极,通过施加外界电场,在阴极 TSV 种子层上还原电镀液中的 Cu^{2+} 使 Cu 填满整个 TSV 深孔的过程即为 TSV 电镀金属化。在此过程中,以硫酸铜电镀液为例, Cu^{2+} 发生的还原反应^[17]:



Cu^{2+} 与镀液中的分子形成络合物吸附在阴极 TSV 的种子层上,在外加电场的作用下被电极表面的 e^- 还原为铜原子沉积在孔内,随着电镀时间的延长逐渐将 TSV 孔内填满铜。若电镀液中没有任何添加剂存在,由于 TSV 整个孔底部和侧壁都有种子层的存在,以 TSV 孔的结构特点,尖端电学效应将导致孔口处电流密度大于孔底,并且 Cu^{2+} 在孔口与孔底的扩散程度也不同,这将导致电镀过程中孔口电沉积速度远大于孔底,造成大量铜沉积堵塞孔口,TSV 孔内存在缺陷或空洞的现象,这些缺陷与空洞的存在会导致电子器件的可靠性大幅降低,从而影响器件寿命,这是行业不能接受的,也是目前 TSV 技术的关键难点之一。

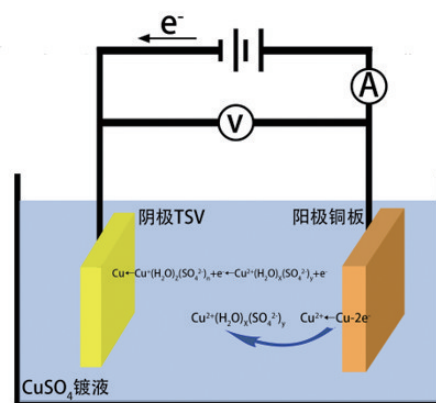


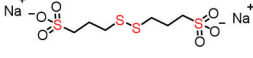
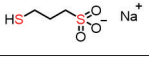
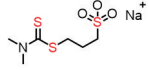


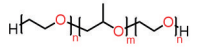
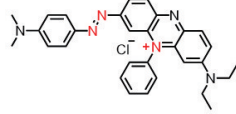
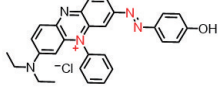
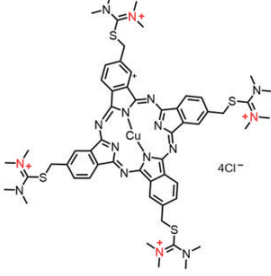
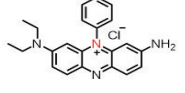
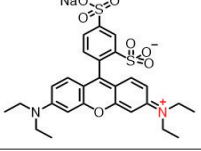
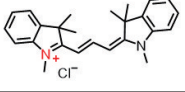

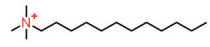
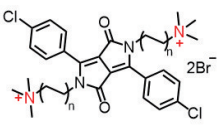
图3 硫酸铜镀液中的电镀反应

电镀液中添加剂的选择与配比作为 TSV 的核心技术是目前研究的重点问题。大部分电镀液体系中除了基础镀液外,主要的添加剂是加速剂、抑制剂以及整平剂。添加剂的存在可以改变铜的填充方式,使 TSV 的无缺陷填充成为可能。目前 TSV 电镀添加剂供应商有乐思、陶氏杜邦、安美特等国外企业;上海新阳、深圳创智成功等国内企业也正在积极研发验证当中,目前尚未有批量应用。表 1 介绍主要添加剂的种类及各自的特点。

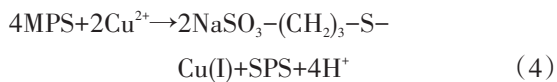
1.1 加速剂

加速剂(accelerator)也可以称为光亮剂或晶粒细化剂,是比较成熟的添加剂,填孔中最常见的是聚二硫二丙烷磺酸钠(bis-(3-sulfopropyl)disulfide, SPS),也有一些镀液采用 3-巯基-1-丙磺酸钠(So-

表1 添加剂种类及特点

添加剂	分子式	特点
加速剂	SPS 	分子量较小, 含S原子, 在电镀液中带负电。
	MPS 	
	DPS 	
抑制剂	PPG 	多为分子量较大的聚合物, 氧原子上的孤对电子可以占据铜离子空轨道形成配合物。
	PEG 	
	EO-PO-EO 	
染料类	JGB 	分子量大小不一, 依据电镀需求而定, 基本含N原子。目前对整平剂的研究还在探索阶段, 在电镀中是带正电的N原子起作用, 还是一N=N一起作用的争论结果仍不明确。
	DB 	
	ABPV 	
	亚甲基紫 	
	酸性红 52 号 	
	酸性红 12 号 	
	BTA 	
其他有机胺类	DTAC 	
	DPP 	

dium 3-mercaptopropanesulphonate, MPS) 或 N,N-二甲基-二硫代羰基丙烷磺酸钠(Sodium 3-[[[(dimethylamino)thioxomethyl]thio]propanesulphonate, DPS)^[6]。加速剂一般含有 S 原子且分子量较小,在镀液中扩散相对较快,加速铜还原决速步: $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ 的反应速率,能够在电镀初期吸附在孔底,降低还原电位,有去极化的作用^[6]。在酸铜电镀液中,SPS 与 MPS 之间可以相互转化,反应如下:



2001年, Moffat 等^[18]通过改变作为加速剂的 3-巯基-1-丙磺酸酯(3-mercaptopropanesulphonate, MPSA)浓度,实现了在 350~100 nm 特征尺的 TSV 的超填充。中南大学王福亮课题组^[19]在电镀液中只加入加速剂,通过改变加速剂种类达到不同的填充效果。

1.2 抑制剂

抑制剂(suppressor)是控制铜沉积的关键,一般为分子量较大(>1000)的长链有机聚合物,常见的有聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)、聚丙烯二醇(polypropylene glycol, PPG)以及 PEG-PPG 共聚物等。抑制剂对填孔的影响与其分子量密切相关,其特征结构中的 π 键作为配体可以与 Cu^{2+} 空的价电子轨道络合,一些研究认为^[20]PEG 能够与铜离子和氯离子同时形成一个 PEG-Cu⁺-Cl⁻ 络合体系,通过氯离子吸附在阴极表面形成一层阻挡层阻碍铜沉积, Gewirth 课题组^[21]通过表面增强拉曼光谱技术(surface-enhanced Raman spectroscopy, SERS)证实了这个观点。一些研究者将由环氧乙烷(Ethylene oxide, EO)和环氧丙烷(Propylene oxide, PO)组成的嵌段聚合物作为一种新型抑制剂用于电镀铜体系中, Gewirth 课题组^[21]通过研究表明,EO-PO-EO 中 PO 含量越高,抑制作用越强。Josell 等^[22-23]使用嵌段聚合物实现了深度约 56 μm TSV 的超填充。在深孔填充,尤其是 TSV 中,抑制剂的选择十分重要,新型抑制剂的开发需求也十分迫切。Moffat 等^[17]在硫酸铜电镀液体系中只加入氯离子和作为抑制剂的聚合物,在深宽比为 56:8(单位: $\mu\text{m}:\mu\text{m}$)

的 TSV 中实现了超填充。2012年, Josell 等^[24]在只有抑制剂的电镀液中实现了 TSV“U”型自下而上填充。王福亮课题组^[25]通过超声促进抑制剂扩散实现 200:20 高深宽比 TSV 的无缺陷超填充。

1.3 整平剂

整平剂(leveler)可以被看作是一类特殊的抑制剂,一般是含氮分子,在酸性镀液中带正电,吸附在阴极电流密度较高的凸起区抑制铜沉积达到整平的效果,可以被分为染料类和其他有机胺类。常见的染料类整平剂有健那绿 B(Janus green, JGB)、二嗪黑(diazine black, DB)、阿尔新蓝(Alcian Blue, ABPV)、甲基橙(methyl orange, MO)^[26]、四硝基四氮唑蓝(Tetranitroblue tetrazolium chloride, TNBT)等,染料类整平剂在扩宽电流密度范围以及提高镀层光亮程度等方面的效果十分显著。2015年, Tang 等^[27]将 JGB 作为唯一的添加剂在深宽比为 100:50 的 TSV 中沉积铜,实现了 TSV 的无缺陷填充,且铜的微观组织呈等轴细晶的形态。

其他有机胺类整平剂有苯并三氮唑(1H-Benzotriazole, BTA)、十二烷基三甲基氯化铵(Dodecyltrimethylammonium chloride, DTAC)、聚乙烯亚胺烷基盐(Polyethylenimine alkyl salt, PN)^[28]、三乙基苄基氯化铵(Benzyltriethylammonium chloride, TEBA)等,这类整平剂在盲孔或通孔电镀中性能优异,但其具有强对流依赖性,即对流强度强的区域抑制作用强,对流强度弱的地方抑制程度减弱^[29]。在整平剂分子上引入季铵基团可以增加分子溶解度,促进吸附。季铵盐类表面活性剂不仅可以降低水溶液表面张力,同时其结构中的季铵化中心 N⁺能吸附在阴极凸起位点形成半胶团阻碍层,是整平剂的一个重要分支。

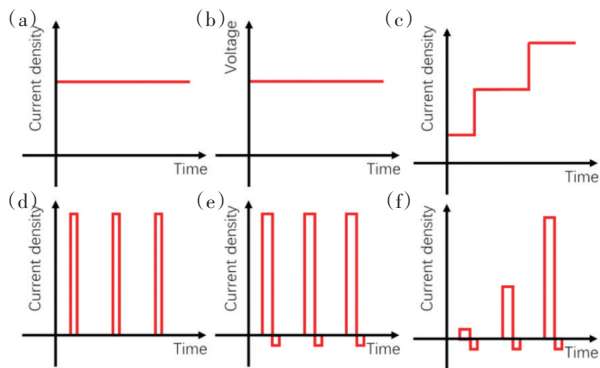
除有机整平剂外,一些研究者也在尝试使用无机分子作为整平剂用在 TSV 镀液中。韩国首尔国立大学的 Kim 课题组^[30]使用 I⁻ 作为整平剂实现了无缺陷 TSV 填充,发现阴极表面的 CuI 是抑制铜离子还原的关键。Sung 等^[31]通过比较在深宽比为 60:5 的 TSV 中的电镀填充实验,证明虽然 Br⁻ 抑制强度较弱,但其形成的抑制层相对于 I⁻ 更稳定,填充速率是 I⁻ 的 2 倍,可以在 500 s 内实现 TSV 的完全填充。

近年来,关于新型整平剂的研究越来越多,但中国对整平剂的研究与其他国家相比相差较大。作为影响填孔品质的核心技术,整平剂一般是企业的商业机密,是电镀液配方中的保密部分。

2 TSV 电镀工艺研究现状

影响 TSV 填充效果的因素有很多,例如种子层、电镀前预处理^[32-35],盲孔刻蚀品质及外加电场等。以孔内种子层为例,对比盲孔种子层厚度对电镀初期速率的影响,结果表明厚度在 50~2000 nm 范围内的种子层利于在电镀初始阶段沉积铜。Wang 等^[36]直接将 TiN 层作为种子层,通过原子层沉积(atomic layer deposition, ALD)方法直接在 TiN 上电镀铜,实现深宽比高达 10 的 TSV 填充。通过预处理提前真空润湿 TSV 基板也可以达到适当避免孔内空洞或断层的效果。通过超声^[37]、打气鼓泡、底部喷流循环以及侧面喷流循环等方式促进镀液循环流动也是提高填孔质量的方式之一^[38]。

根据外部施加的电学信号不同可以将电镀工艺分为恒流电镀、恒压电镀、分步电镀^[39]及循环脉冲电镀,其中循环脉冲电镀可以分为正向脉冲和正反交替脉冲,如图 4(a)~(f)。与恒流或恒压电镀相比,循环脉冲电镀在电流密度为零的时间里给了 Cu^{2+} 扩散到吸附位点的时间,避免了 Cu^{2+} 快速还原造成的浓度骤减,在一定程度上减少缺陷或空洞的产生。正反交替脉冲由于施加的反向电流远小于正向电流,因此反电流期间可以氧化沉积面上存在的错位铜,降低缺陷出现的可能。Jung 课题组^[40]开发了三步循环脉冲电镀法,其特点是依次使用低、中、高 3 种脉冲电流密度对通孔进行电镀。纪执敬等^[38]设计了一种双电源双阳极装置对 V 型通孔进行电镀,其优势是可以通过改变两端电源施加的电流密度控制通孔两侧实际的电流密度,达到通孔两



(a) 恒流电场; (b) 恒压电场; (c) 阶梯电场; (d) 循环脉冲电场;
(e) 循环正负脉冲电场; (f) 阶梯正负脉冲电场

图 4 循环脉冲电镀

端同时填充的效果。

Wang 等^[41]在不改变电镀液体系的前提下填充深宽比为 65:20 的 TSV, 结果表明当电流密度较低时 ($4\sim 5 \text{ mA/cm}^2$) 为共形填充模式, 当电流密度较大时 ($7\sim 10 \text{ mA/cm}^2$) 为亚共形填充模式。有研究表明^[42]在深宽比为 200:20 的 TSV 孔中沉积铜时发现, 低电流密度 (1 mA/cm^2) 下铜沉积为超填充模式; 中等电流密度 (4 mA/cm^2) 时为共形填充模式; 高电流密度 (7 mA/cm^2) 下为亚共形填充模式。

表 2 是不同研究者所做的不同深宽比 TSV 在不同电镀液体系及工艺条件下填充的总结^[7,14,17,19,25,27-28,30,37,39-46], 表中从上到下 TSV 深宽比逐渐变大。表中大部分填充方式为超共形填充, 电流密度在 $1\sim 10 \text{ mA/cm}^2$ 左右。TSV 高深宽比孔结构的存在是其区别于其他电镀铜工艺的根本原因, 表中可以看出随着深宽比增加, 电镀液的选择更倾向于可以溶解更多铜离子的甲基磺酸铜体系, 填孔质量最高的超填充方式主要受添加剂和外加电源 2 个方面因素影响。目前大部分工作多是在传统填孔添加剂或商用添加剂的基础上进行电镀 TSV 填铜, 而新型添加剂尤其是对整平剂的开发还有待提升。

表 2 不同深宽比下 TSV 电镀工艺

深宽比	填充方式	施加电场	基础电镀液	添加剂		
				加速剂	抑制剂	整平剂
100:50	亚共形填充	直流 (5 mA/cm^2)	$\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 40 g/L; H_2SO_4 100 g/L; 50 mg/L Cl^-	10/20 mg/L SPS	200 mg/L PEG 分子量 10000	20 mg/L JGB

表2 不同深宽比下 TSV 电镀工艺(续)

深宽比	填充方式	施加电场	基础电镀液	添加剂		
				加速剂	抑制剂	整平剂
60:30	超填充	1.24, 3.22 和 9.89 mA/cm ² 电流递增各 80 min	103.08 g/L CuSO ₄ ·5H ₂ O; 32 mL/L H ₂ SO ₄ ; 0.24 mL/L HCl	/	polyoxyethylene	/
150:75	超填充	4 mA/cm ² 75 min	0.88 mol/L Cu ²⁺ ; 0.51 mol/L H ₂ SO ₄ ; 70 mg/L chloride	/	/	/
60:20	亚共形填充	超声直流 (5 mA/cm ²)	CuSO ₄ 195 g/L; H ₂ SO ₄ 0.32 g/L	MPS	PEG 1.5 g/L	PN 0.02 g/L
60:20	亚共形填充 /超填充	直流 1 mA/cm ² 12 h	0.78 mol/L CuSO ₄ ·5H ₂ O; 0.2 mol/L H ₂ SO ₄ ; 0.2 g/L KCl	SH110/ SPS	/	/
6:1~3:1	亚共形填充	直流 1, 3, 6, 9, 12 mA/cm ²	80 g/L 甲基磺酸铜; 50 mg/L 甲基磺酸; 20 g/L HCl	商用	商用	商用
65:20	共形填充 /亚共形填充	直流(4~7 mA/cm ²)	80 g/L CuSO ₄ ; MSA 20 g/L; 50 mg/L Cl ⁻	5 mL/L (AS- TRI TSV-01 B)	5 mL/L (ASTRI TSV-01 A)	7 mL/L (ASTRI TSV-01 C)
65:20/ 200:20	亚共形填充	直流	80 g/L CuSO ₄ ; 甲基磺酸 20 g/L; 50 mg/L Cl ⁻	5 mL/L (AS- TRI TSV-01 B)	7 mL/L (ASTRI TSV-01 C)	5 mL/L (ASTRI TSV-01 A)
625:125	亚共形填充	电压递增	1 mol/L Cu ²⁺ ; H ₂ SO ₄ 0.5 mol/L; 80 μmol/L Cl ⁻	/	Tetronic 701 40 μmol/L	/
6:1/10:1	“蝶形”填充	2.5 mA/cm ² 3 h	0.88 mol/L CuSO ₄	/	/	TNBT/NTBC
56:8	超填充	-0.6 V vs SSE	1.0 mol/L CuSO ₄ ·5H ₂ O; 0.5 mol/L H ₂ SO ₄ ; 0.001 mol/L NaCl	/	80 μmol/L PEG (3400 MW) PEGx-PPGy- PEGx	/
55:6	超填充/ 亚共形填充	直流 (1 mA/cm ² 35 min) 脉冲(0.02 s/0.65 s)	CuSO ₄ 0.8 mol/L; pH=0.8; 50 mg/L HCl	S-Additive A 1 mL/L	S-Additive B 5 mL/L	/
200:20	超填充	直流	80 g/L CuSO ₄ ; 甲基磺酸 20 g/L; 50 mg/L Cl ⁻	5 mL/L (AS- TRI TSV-01 B)	5 mL/L (ASTRI TSV-01 A)	7 mL/L (ASTRI TSV-01 C)
200:20	共形填充	超声直流 (5 mA/cm ²)	195 g/L CuSO ₄ ·5H ₂ O; 32 mL/L H ₂ SO ₄ ; 0.24 mL/L Cl ⁻	/	20 mg/L AESS (aliphatic amine sulfonate)	1 mg/L PN
10:1	共形填充/超 填充	/	Cu ²⁺ 110 g/L; 甲基磺酸 12 g/L; 50 mg/L Cl ⁻	SY3320A 3 mL/L	SY3320I 10 mL/L	SY3320L 8 mL/L
60:5	超填充	两步直流	1.0 mol/L CuSO ₄ ; 0.5 mol/L H ₂ SO ₄ ; 1.4 mmol/L HCl	10 μmol/L SPS	50 μmol/L PEG-PPG	400 μmol/L NH ₄ I
60:5	共形填充/ 超填充	1 mA/cm ² 500 s	1.0 mol/L CuSO ₄ ; 0.5 mol/L H ₂ SO ₄ ; 1.4 mmol/L HCl	10 μmol/L SPS	50 μmol/L PEG-PPG	100~600 μmol/L NH ₄ Br

3 添加剂研究方法

为了更深入地探究添加剂在电镀过程中的作用机理,研究者开发了许多表征手段对添加剂在镀液中的行为以及电镀中的界面关系进行了更加深入系统的研究,下面以最为广泛应用的仿真计算和电化学测试为代表,简要介绍如何通过辅助手段探索添加剂在电镀铜中的行为与作用。

COMSOL 软件电镀模块可以用来研究不同参数对镀铜的影响,其中能够研究的重要参数包括:(1) 镀槽几何结构;(2) 电镀液成分及电镀温度;(3) 电极表面动力学分析;(4) 工作电位或电流密度。软件基于物理场的不同可以选择不同接口,其中在沟槽中的填充电镀可以选择变形几何接口,用来跟踪电极表面由于沉积/溶解反应导致的几何变化。化学物质传递接口对电极表面物质的吸附和解吸附问题进行建模,可以用来分析添加剂在电极表面的行为。流体流动物理场接口可以与电镀接口耦合,可以用来研究电镀时自然和强制对流。研究铜在孔内沉积的模拟主要有 2 种类型:一是基于连续性分析的模型,其主要是用变量的形式去解析物理场,它的基本方程就是偏微分方程;另外一个分子模拟,主要有蒙特卡罗方法和分子动力学方程,其主要解析方式是将离子和分子当作粒子,并将物理场划分为均匀的空间进行概率计算。

2000 年, Kobayashi 等^[47]提出了一个仿真模型,模拟了深宽比为 4.4 的 TSV 的无缺陷填充。2008 年, Tenno 等^[48]利用 COMSOL 软件提出了含 2 种添加剂的仿真模型,研究深宽比为 70:100 尺寸的 TSV 填充。2010 年,华中科技大学刘胜课题组^[49]利用 COMSOL 软件基于流场和电流密度,探究不同尺寸 TSV 的填充工艺,但其忽略了添加剂的影响;2013 年,该课题组^[45]通过有限元模拟 2 种 TSV 电镀铜过程,通过计算指导用在实际 TSV 填充中,实现了共形以及超共形 2 种方式的 TSV 无缺陷填铜。相比之下,共形填充时间更短,成本更低,但自下而上填充的方式可以实现深宽比大于 10 的 TSV 的超填充。

2014 年, Jin 课题组^[50]通过数值模拟基于扩散-

吸附模型分析加速剂与抑制剂对电镀铜的影响,并通过实验来确定边界条件。通过水平集方法(level set method, LSM)跟踪模拟固液界面随时间的变化,得到填充演化示意图。该方法不仅与实际电镀情况吻合,而且可用于指导设置电流密度大小。

2015 年,上海交通大学程萍课题组^[51]建立了在 TSV 孔中电镀铜的物理化学模型,通过任意拉格朗日-欧拉(Arbitrary Lagrange-Eulerian, ALE)方法跟踪电镀液/电极界面间的运动。中南大学王福亮等^[52-53]开发了一个基于 3 种添加剂的模型用以计算不同电流密度下孔深对填充铜的影响。上海交通大学孙云娜等^[54]多元兼容集成制造团队通过有限元分析及拉格朗日-欧拉算法实现 TSV 填充模式的数值仿真。

2022 年,于大全课题组^[55]通过计算预测不同程度的添加剂对盲孔填充的影响,并模拟出了不同添加剂含量下铜填充随时间变化的截面图,通过该计算指导填充深宽比为 160:30 的 TSV 盲孔可以实现无缺陷填充。

目前研究含添加剂的铜互连电沉积体系的数值模型多数都是以解析电极表面添加剂的行为为研究主线,结合添加剂在溶液中的物质传输行为对铜沉积过程进行分析。后期的模型多是将对流、孔尺寸和外界电场等影响铜沉积过程的其他因素添加到模型中,它们可以用来很好地解析通孔/圆柱孔填充后中间凸起的问题,添加竞争吸附的动力学方程后也能解析多添加剂体系下铜沉积的行为。目前对 TSV 填充过程的模拟计算主要还是借助于传统填充计算方式,对专属于 TSV 填充的理论基础及专业软件还有待发展。

添加剂在电镀过程中的作用机理可以用电化学方法表征,常用的电化学测试有循环伏安测试(cyclic voltammetry measurements, CV)、交流阻抗测试(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)、计时电位法(chronoamperometry test, CA)以及恒电流测试(galvanostatic potential transient measurements, GM)等。

在工作电极上施加三角波电压测定电流随电压变化的曲线即为循环伏安测试,曲线中负电位的

沉积峰对应铜的还原反应,正电位上的剥离峰代表氧化,通过峰型、峰面积及峰位的变化判断添加剂的作用。Delbos等^[43]通过CV测试不同浓度加速剂对电镀的影响,发现加入加速剂后铜在氧化阶段主要还原为亚铜离子,并且随着加速剂浓度的增加,正负电极电流值增大,这意味着加速剂可以增强铜的沉积速率。Moffat等^[17]在基础硫酸铜电镀液中只加入氯离子和抑制剂作为添加剂,通过CV测试提出了负微分电阻(negative-differential-resistance, S-NDR)与镀液电阻耦合模型,为超共形填充提供了理论支持。中南大学朱文辉课题组^[56]通过CV探究3种商用添加剂在甲基磺酸铜电镀液体系中对铜沉积的影响。研究表明,不论是抑制剂、整平剂还是加速剂在铜沉积时都存在不同程度的抑制效果。当加速剂浓度升高时,吸附在电极上的抑制剂被加速剂取代,加速剂与整平剂存在竞争吸附的关系;当抑制剂浓度较低且电压较高时,抑制剂与整平剂协同抑制铜电镀。

电化学阻抗谱可以用来研究电化学反应,其原理是给原电极系统一个带角频率的小振幅正弦波电信号扰动,输出的电信号也会存在相应的正弦波响应,这种频响函数被称为电化学阻抗。如果把电镀液体系看成一个黑箱,其内部组成等效成电路元件,通过电化学阻抗谱可以将镀液体系转化成相应的等效电路图,用来研究镀液构成。上海交通大学卢跃^[57]用电化学阻抗分析添加剂相互作用机理,通过对应 $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ 交换电流的容抗弧大小的变化,证明添加剂的抑制或加速 Cu^{2+} 沉积效果。

计时电位法是指测量不同电位条件下电流随时间的变化曲线。2019年,王福亮课题组^[42]通过CA结合归一化电阻(normalized resistance)研究填充高深宽比TSV时电流密度的影响。结果表明,当电流密度增加时抑制剂吸附量减少,而与抑制剂形成竞争吸附的加速剂的吸附量增加。通过计时电位法测定添加剂的扩散时间发现加速剂的扩散速度比抑制剂快。根据检测结果得出的结论是电流密度通过直接影响添加剂间的竞争吸附及消耗,间接影响添加剂的传质效果,最终导致孔的填充方式不同。

恒电流测试即对电镀液体系施加一个恒定的电流,检测加入添加剂对电压的影响,可以用来预测添加剂特性、竞争吸附效果。复旦大学肖斐课题组^[58]通过GM测试加入抑制剂后工作电极的电位判断抑制强度,再滴加加速剂,通过电位回升量判断抑制剂抗加速剂脱附的能力,从而预测吸附强度。

除上述电化学方法外,东京理工大学Hayase团队^[59-60]设计了一种模拟电镀铜过程的微流器,通过电化学方法观察抑制剂与整平剂作为共添加剂在电镀时的行为。他们发现在开路电压期间抑制剂率先覆盖工作电极,在随后电镀的过程中,整平剂逐渐取代抑制剂,最终电镀面上起主导作用的变成整平剂,因此他们认为整平剂的含量是超共形填充的关键。

在仿真模拟以及电化学测试之外,越来越多的测试方法也逐渐用于电镀铜中,例如可以通过表面增强拉曼光谱或紫外可见吸收光谱等谱学手段探测电镀液中有机分子含量,通过扫描隧道显微镜表征氯离子的吸附电位依赖性^[61]等。因此,对在TSV中沉积铜的表征方法也是有待发展的关键技术问题。

4 结论

先进封装技术的革新是维持摩尔定律的重要途径,中国如何把握第三次半导体产业转移浪潮是值得思考的问题,对先进封装技术的研究与探索迫在眉睫。作为先进封装的关键技术之一,TSV铜互连电镀发挥着重要作用。本文系统地总结了TSV电镀填充铜,着重讨论了电镀液体系旨在为TSV电镀提供参考,指导电镀液体系的选择与工艺的确定。本文落点于TSV电镀铜技术,其目前的重难点在于开发高效、低成本的镀液体系,尤其是对添加剂的开发,配合相应的工艺条件实现产业化制造高产量、高良率、高导通、高可靠的TSV。而对添加剂的开发离不开研究方法的发展,通过更精确、更先进的技术探索添加剂在镀液中的行为以及作用机理,才能在对不同尺寸、不同深宽比的TSV电镀时选择更合适的镀液体系,确保TSV电镀铜无缺陷填充并有效减少镀液开发成本。

参考文献(References)

- [1] Moore G E. Cramming more components onto integrated circuits[J]. *Electronics*, 1965, 38(8): 114.
- [2] Moore G E. Progress in digital integrated electronics[C]// *Proceedings of the International Electron Devices Meeting*. Piscataway NJ: IEEE, 1975.
- [3] Lee M, Pak J S, Kim J. Electrical design of through silicon via[M]. London: Springer Dordrecht, 2014: 3-4.
- [4] 魏红军, 段晋胜. TSV 制程关键工艺设备技术及发展[J]. *电子工业专用设备*, 2014, 43(5): 7-10.
- [5] Lau J H. Semiconductor advanced packaging[M]. Singapore: Springer Singapore, 2021: 313-314.
- [6] Kim H C, Kim J J. Through-silicon-via filling process using Cu electrodeposition[J]. *Korean Chemical Engineering Research*, 2016, 54(6): 723-733.
- [7] Kim S H, Braun T M, Lee H J, et al. Microstructure and texture in copper filled millimeter scale through silicon vias[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2022, 169(3): 032508.
- [8] Roh M H, Sharma A, Lee J H, et al. Extrusion Suppression of TSV filling metal by Cu-W electroplating for three-dimensional microelectronic packaging[J]. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 2015, 46(5): 2051-2062.
- [9] Josell D, Moffat T P. Superconformal bottom-up nickel deposition in high aspect ratio through silicon vias[J]. *ECS Transactions*, 2016, 163(7): 322.
- [10] Braun T M, Kim S H, Lee H J, et al. Superconformal nickel deposition in through silicon vias: Experiment and prediction[J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2018, 165(7): 291-300.
- [11] Josell D, Silva M, Moffat T P. Superconformal bottom-up cobalt deposition in high aspect ratio through silicon vias[J]. *ECS Transactions*, 2016, 163(14): D809.
- [12] Josell D, Moffat T P. Superconformal bottom-up gold deposition in high aspect ratio through silicon vias[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(6): D327.
- [13] Wang X, Xiong M, Chen Z, et al. Wideband capacitance evaluation of silicon-insulator-silicon through-silicon vias for 3D integration applications[J]. *Proceedings of the IEEE Electron Device Letters*, 2016, doi: 10.1109/LED.2015.2506551.
- [14] 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): D457.
- [15] Ogutu P, Fey E, Dimitrov N. Superconformal filling of through vias in glass interposers[J]. *ECS Electrochemistry Letters*, 2014, 3(8): D30.
- [16] Kim S H, Lee H J, Braun T M, et al. Effect of chloride on microstructure in Cu filled microscale through silicon vias[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 168(11): 112501.
- [17] Moffat T P, Josell D. Extreme bottom-up superfilling of through-silicon vias by damascene processing: Suppressor disruption, positive feedback and Turing patterns[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(4): D208.
- [18] Moffat T P, Wheeler D, Huber W H, et al. Superconformal electrodeposition of copper[J]. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 2001, 4(4): C26.
- [19] 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.
- [20] 冀林仙. 基于多物理场耦合的印制电路电镀铜互连研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2016.
- [21] 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): 9415-9423.
- [22] Josell D, Moffat T P. Superconformal copper deposition in through silicon vias by suppression-breakdown[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(2): 23-30.
- [23] Josell D, Moffat T P. Extreme bottom-up filling of through silicon vias and damascene trenches with gold in a sulfite electrolyte[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2013, 160(12): D3035.
- [24] Josell D, Wheeler D, Moffat T P. Modeling extreme bottom-up filling of through silicon vias[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(10): D570.
- [25] 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.
- [26] Xu J Y, Wang S X, Su Y Z, et al. Investigation of through-hole copper electroplating with methyl orange as a special leveler[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2022, 28(7): 2213003.
- [27] Tang J, Zhu Q S, Zhang Y, et al. Copper bottom-up fill-

- ing for through silicon via (TSV) using single JGB additive[J]. *ECS Electrochemistry Letters*, 2015, 4(9): 28–30.
- [28] Wang F L, Zeng P, Wang Y, et al. High-speed and high-quality TSV filling with the direct ultrasonic agitation for copper electrodeposition[J]. *Microelectronic Engineering*, 2017, 180(5): 30–34.
- [29] 郑莉. 调控铜沉积的有机添加剂体系及其电化学性能研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2020.
- [30] Sung M, Kim S H, Lee H J, et al. Working mechanism of iodide ions and its application to Cu microstructure control in through silicon via filling[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 295(1): 224–229.
- [31] Sung M, Yoon Y, Hong J, et al. Bromide ion as a leveler for high-speed TSV filling[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(13): D546.
- [32] Wang S, Lee S W R. Fast copper plating process for Through Silicon Via (TSV) filling[C]//*Proceedings of the ASME 2011 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. New York: American Society of Mechanical Engineers, 2011: 855–863.
- [33] Tsai T H, Huang J H. Electrochemical investigations for copper electrodeposition of through-silicon via[J]. *Microelectronic Engineering*, 2011, 88(2): 195–199.
- [34] Yoshimi S, Fujimoto K, Akazawa M, et al. Development of 300 mm TSV interposer with redistribution layers on both sides using MEMS processes[C]//*Proceedings of 2013 IEEE 63rd Electronic Components and Technology Conference*. Piscataway NJ: IEEE, 2013: 2168–2172.
- [35] Li H Y, Liao E, Pang X F, et al. Fast electroplating TSV process development for the via-last approach[C]//*Proceedings of the 2010 Proceedings 60th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*. Piscataway NJ: IEEE, 2010: 777–780.
- [36] Wang L, Cai J, Wang Q, et al. Electroplating Cu on ALD TiN for high aspect ratio TSV[C]//*Proceedings of the 2015 16th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)*. Piscataway NJ: IEEE, 2015: 676–680.
- [37] Xiao H B, Wang F L, Wang Y, et al. Effect of ultrasound on copper filling of high aspect ratio through-silicon via (TSV)[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(4): D126.
- [38] 纪执敬, 凌惠琴, 吴培林, 等. 玻璃通孔三维互连镀铜填充技术发展现状[J]. *电化学*, 2022, 28(6): 2104461.
- [39] Wang Z Y, Wang H, Cheng P, et al. Simultaneous filling of through silicon vias (TSVs) with different aspect ratios using multi-step direct current density[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2014, 24(8): 085013.
- [40] Hong S C, Lee W G, Kim W J, et al. Reduction of defects in TSV filled with Cu by high-speed 3-step PPR for 3D Si chip stacking[J]. *Microelectronics Reliability*, 2011, 51(12): 2228–2235.
- [41] Wang F L, Zhao Z P, Nie N T, et al. Dynamic through-silicon-via filling process using copper electrochemical deposition at different current densities[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 46639.
- [42] Wang F, Wang F L, Liu X M, et al. Experimental study of current density in copper filling process within deep through-silicon vias with high aspect ratio[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2019, 29(12): 125013.
- [43] Delbos E, Omnès L, Etcheberry A. Bottom-up filling optimization for efficient TSV metallization[J]. *Microelectronic Engineering*, 2010, 87: 514–516.
- [44] Jin S, Seo S, Wang G, et al. Electrodeposition of nanowin Cu by pulse current for Through-Si-Via (TSV) Process[J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2016, 16(5): 5410–5414.
- [45] Shi S, Wang X F, Xu C L. 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.
- [46] Kim J, Cui J, Fichthorn K A. Solution-phase growth of Cu nanowires with aspect ratios greater than 1000: Multiscale theory[J]. *ACS Nano*, 2021, 15(11): 18279–18288.
- [47] Kobayashi K, Sano A, Akahoshi H, et al. Trench and via filling profile simulations for copper electroplating process[C]//*Proceedings of the IEEE 2000 International Interconnect Technology Conference*. Piscataway NJ: IEEE, 2000: 34–36.
- [48] 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): D383
- [49] Chen Z H, Liu S. Simulation of copper electroplating fill process of through silicon via[C]//*Proceedings of the 2010 11th International Conference on Electronic Packaging Technology & High Density Packaging*. Piscataway NJ: IEEE, 2010: 433–437.
- [50] Zhu Y H, Ma S L, Sun X, et al. Numerical modelling and experimental verification of through silicon via

- (TSV) filling in presence of additives[J]. *Microelectronic Engineering*, 2014, 117: 8–12.
- [51] 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): D540.
- [52] 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.
- [53] Wang F, Zhao Z P, Nie N T, et al. Effect of via depth on the TSV filling process for different current densities [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2018, 28(4): 045004.
- [54] 孙云娜, 吴永进, 谢东东, 等. 硅通孔内铜电沉积填充机理研究进展[J]. *电化学*, 2022, 28(7): 2213001.
- [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]//*Proceedings of the 2012 4th Electronic System–Integration Technology Conference*. Piscataway NJ: IEEE, 2012: 1–6.
- [56] Wu H Y, Wang Y, Li Z Y, et al. Investigations of the electrochemical performance and filling effects of additives on electroplating process of TSV[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 9204.
- [57] 卢跃. 铜互连镀铜添加剂的电化学机理研究[D]. 上海: 上海交通大学材料学, 2013.
- [58] 张媛, 鲁冠斌, 王旭东, 等. 胺结构调控硅通孔电镀铜单组分添加剂的性能[J]. *半导体技术*, 2022, 47(10): 796–803.
- [59] Tomie M, Akita T, Irita M, et al. Transitional additive adsorption with co-addition of suppressor and leveler for copper TSV filling[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(8): 082513.
- [60] Akita T, Tomie M, Ikuta R, et al. Observation of the behavior of additives in copper electroplating using a microfluidic device[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 166(1): D3058.
- [61] Kondo K, Akolkar R N, Barke D P, et al. *Copper electro-deposition for nanofabrication of electronics devices*[M]. New York: Springer Dordrecht Heidelberg, 2014: 38–39.

Progress of the interconnected copper electroplating in TSV (through silicon via) of advanced packaging

CHEN Kexin^{1,3}, GAO Liyin^{1,2*}, XU Zengguang², LI Zhe¹, LIU Zhiqian^{1,2}

1. Shenzhen Institute of Advanced Electronic Materials, Shenzhen 518103, China
2. Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China
3. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Shenyang 110016, China

Abstract As Moore's law approaches to the limit, "More than Moore" for 2.5D/3D packaging is entering its historical arena. Through silicon via (TSV) is one of the important representatives in high-end electronics advanced packaging. This paper focuses on the copper plating process which realizes electrical interconnection in TSV technology and systematically summarizes the composition of the formula of copper plating solutions. The key difficulty of the copper plating process lies in the defect-free filling of TSV, and the selection of additives is particularly important. A guide for selection of electroplating solution for TSV metallization electroplating process is then provided. In addition, the external electric field and other process conditions imposed on the plating solution during the plating process will also affect the quality of filling vias. Therefore, TSV copper plating processes of the research teams at home and abroad are summarized for selection of a copper plating process. Finally, the characterization methods for studying the action mechanism of additives in electroplating solutions based on computational simulation and electrochemical testing are briefly summarized, and the progress and shortcomings of current research methods on additives in electroplating solution are discussed.

Keywords TSV; copper electroplating; additives; filling process; characterization method ●



(责任编辑 卫夏雯)