

# 高深径比硅通孔电镀铜用抑制剂的优选及工艺窗口

刘萃, 刘乐言, 陈珊宜, 洪捷凯, 赵相, 江玉鑫, 罗继业\*

广东工业大学轻工化工学院, 广州 510006

**摘要:** [目的] 针对高深径比硅通孔(TSV)电镀填充中的空洞缺陷问题, 筛选适用于铜互连工艺的高效抑制剂。[方法] 通过循环伏安法对比了聚乙二醇 20000(PEG 20000)、环氧乙烷与环氧丙烷嵌段共聚物(PE6400 和 17R4)及聚环氧乙烷-聚环氧丙烷单丁基醚(50HB-260)四种抑制剂对铜电沉积的抑制能力, 并通过 TSV 电镀填充实验进行验证; 研究了电流密度和对流强度对 TSV 填充效果的影响, 以确定适宜的工艺窗口。[结果] PEG 20000 在 100~200 mg/L 的质量浓度范围内均能实现无空洞、无缝隙的 TSV 填充, 其对流强度具有良好的适应性, 在搅拌速率不低于 1 L/min 的条件下均可实现无缺陷填充。采用“0.1 A/dm<sup>2</sup> → 0.2 A/dm<sup>2</sup> → 0.3 A/dm<sup>2</sup> → 0.4 A/dm<sup>2</sup>”的多段阶梯电流密度进行电镀, 可有效控制抑制剂在 TSV 中的吸附分布, 实现自底向上的超填充。[结论] PEG 20000 是一种高效、稳定的 TSV 电镀抑制剂, 具有较宽的工艺窗口。

**关键词:** 硅通孔; 铜互连; 高深径比; 电镀铜; 抑制剂; 工艺窗口

**中图分类号:** TQ153.1+4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1004-227X(2026)04-0009-08

## Copper electroplating of high-aspect-ratio through-silicon vias: suppressor selection and process window

LIU Cui, LIU Leyan, CHEN Shanyi, HONG Jiekai, ZHAO Xiang, JIANG Yuxin, LUO Jiye\*

School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

**Abstract:** [Objective] To address the issue of void defects in the electroplating filling of through-silicon vias (TSVs) with high-aspect-ratio, efficient suppressors suitable for copper interconnect processes were screened. [Method] The inhibition capabilities of four suppressors, namely polyethylene glycol 20000 (PEG 20000), ethylene oxide/propylene oxide block copolymers (PE6400 and 17R4), and polyoxyethylene-polyoxypropylene monobutyl ether (50HB-260), on copper electrodeposition were compared by cyclic voltammetry and verified through TSV filling experiments. The effects of current density and convection intensity on TSV filling effectiveness were studied to determine a suitable process window. [Result] PEG 20000 achieved void-free and seam-free TSV filling within a concentration range of 100 to 200 mg/L. It exhibited good adaptability to convection intensity, enabling defect-free filling under stirring rates no less than 1 L/min. When electroplating was performed using a multi-step current density sequence of “0.1 A/dm<sup>2</sup> → 0.2 A/dm<sup>2</sup> → 0.3 A/dm<sup>2</sup> → 0.4 A/dm<sup>2</sup>”, the adsorption distribution of the suppressor in TSV was effectively controlled, achieving bottom-up superfilling. [Conclusion] PEG 20000 is an efficient and stable suppressor with a wide process window for TSV electroplating.

**Keywords:** through-silicon via; copper interconnect; high-aspect-ratio; copper electroplating; suppressor; process window

三维集成电路通过硅通孔(through silicon via, 简称 TSV)实现垂直互连, 是延续摩尔定律、提升芯片性能与集成度的关键路径<sup>[1-3]</sup>。TSV 铜互连的电镀填充效果直接决定了互连的可靠性和电学性能。然而, TSV 的高深径比结构给无缺陷电镀填充带来了严峻挑战, 比如孔底极易因添加剂传质困难而形成空洞, 导致器件失效<sup>[4-5]</sup>。

针对上述问题, 业界普遍通过在镀液中加入复合添加剂以实现微孔的“超填充”(superfilling)。这类添加剂一般包含加速剂、抑制剂与整平剂, 三者通过协同作用调控微孔电镀过程。抑制剂主要通过选择性吸附在孔口及表面抑制对应部位的铜沉积, 从而引导镀液中的铜离子优先在孔底沉积; 加速剂则优先吸附在孔底区域, 进而促进铜离子在孔底的还原沉积; 整平剂进一步优化表面形貌, 最终实现自下而上的无空洞填充。其中, 抑制剂作为关键功能组分, 其吸附行为与抑制效果对填充完整性具有决定性影响。目前, TSV

**收稿日期:** 2025-11-10 **修回日期:** 2026-02-08

**基金项目:** 国家自然科学基金(22178071)。

**第一作者:** 刘萃(2002-), 女, 在读硕士研究生, 研究方向为先进封装与 TSV 互连技术、电镀铜添加剂。

**通信作者:** 罗继业(1986-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为精细电子化学品的合成及配方。

**引用格式:** 刘萃, 刘乐言, 陈珊宜, 等. 高深径比硅通孔电镀铜用抑制剂的优选及工艺窗口[J]. 电镀与涂饰, 2026, 45(4): 9-16.

LIU C, LIU L Y, CHEN S Y, et al. Copper electroplating of high-aspect-ratio through-silicon vias: suppressor selection and process window [J]. Electroplating & Finishing, 2026, 45(4): 9-16.

电镀体系的常用抑制剂主要包含两类：一是聚醚类抑制剂，如聚乙二醇 (polyethylene glycol, 简称 PEG)、聚丙二醇 (polypropylene glycol, 简称 PPG) 等；二是嵌段共聚物抑制剂，如环氧乙烷/环氧丙烷嵌段共聚物 (ethylene oxide/propylene oxide block copolymer, 简称 EO/PO)<sup>[1, 6-9]</sup>。在抑制剂、加速剂与整平剂共存的复杂体系中，不同抑制剂的抑制强度、吸附动力学及工艺窗口往往表现迥异<sup>[10-12]</sup>。因此，在三组分体系框架内，建立一套高效的抑制剂筛选与评价方法，并探明其与关键工艺参数的交互作用，对于开发高性能 TSV 电镀液配方具有重要意义。

近年来，针对 TSV 电镀铜抑制剂的研究已取得诸多进展。现有研究大多侧重于通过电化学手段评估单一抑制剂的性能，或探索特定配方下的 TSV 填孔效果，这些研究为理解 TSV 添加剂作用机理奠定了基础<sup>[13-19]</sup>。然而，针对不同分子结构的 TSV 抑制剂，目前仍缺乏系统性的对比研究。尤其是分子结构差异对抑制剂电化学特性及其 TSV 填充调控行为的影响，有待进一步梳理和明确。在 TSV 电镀过程中，抑制剂的作用效果还与工艺条件密切相关。其中，电流密度和对流强度是决定添加剂传质及吸附-脱附平衡的关键工艺参数，它们共同构成的“工艺窗口”直接决定了该配方在大规模生产中的应用<sup>[20-23]</sup>。因此有必要在探索抑制剂构效关系的同时，结合典型工艺参数进行研究。

基于此，本文选取了 4 种具有不同分子结构的 TSV 电镀抑制剂作为研究对象，采用循环伏安法 (cyclic voltammetry, 简称 CV) 对其电化学行为进行对比分析，并结合 TSV 电镀试验评价其抑制效果，从而筛选出综合性能最优的抑制剂。在此基础上，进一步考察电流密度、对流条件等典型工艺参数对 TSV 电镀效果的影响，旨在为 TSV 抑制剂的性能评价及工艺参数优化提供参考。

## 1 实验

### 1.1 试剂

主要实验试剂如表 1 所示。所用抑制剂的分子结构和分子量见表 2。

表 1 实验试剂  
Table 1 Reagents for experiment

试剂名称	分子式或缩写	规格	生产厂家
五水硫酸铜	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	电镀级	广东光华科技股份有限公司
硫酸	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	分析纯	广东广试试剂科技有限公司
氯化钠	NaCl	> 99%	阿法埃莎(中国)化学有限公司
聚二硫二丙烷磺酸钠	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>4</sub>	> 99.0%	德国 Raschig 股份有限公司
整平剂 E-11		自制	自制
聚乙二醇 20000	PEG 20000	分析纯	青木油脂工业株式会社
环氧乙烷 (EO) 与环氧丙烷 (PO) 嵌段共聚物	PE6400	分析纯	广州市君鑫化工科技有限公司
环氧乙烷与环氧丙烷嵌段共聚物	17R4	分析纯	上海科襄贸易有限公司
聚环氧乙烷-聚环氧丙烷单丁基醚	50HB-260	分析纯	日本三洋化成工业株式会社

表 2 抑制剂的分子结构和分子量  
Table 2 Molecular structures and molecular weights of different inhibitors

抑制剂名称	分子结构	分子量
17R4		2 600
50HB-260		900
PE6400		2 900
PEG 20000		20 000

## 1.2 镀液配方

基础镀液(VMS)组成为:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  234 g/L, 硫酸 10 g/L,  $\text{Cl}^-$  50 mg/L。电镀时向其中添加 5 mL/L 整平剂 E-11、1 mL/L 加速剂 SPS 及不同浓度的抑制剂。

## 1.3 硅通孔电镀试验

选用  $1.5 \text{ cm} \times 1.5 \text{ cm}$  的硅通孔样品, 其通孔直径为  $3 \mu\text{m}$ 、深度为  $30 \mu\text{m}$ 。电镀前预处理如下: 首先, 使用无水乙醇清洗表面以去除油污, 并水平浸泡于无水乙醇中超声处理 5 min; 随后, 用超纯水冲洗, 并水平浸泡于超纯水中进行真空处理 20 min, 确保孔内气体被充分排除<sup>[23]</sup>。前处理后, 将样品取出, 使用电镀专用导电胶带将其固定于载板上备用。

电镀过程在哈林槽中进行, 采用可溶性磷铜阳极(P 质量分数为 0.04%~0.06%), 控制温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 并施加 3 L/min 的空气搅拌。如表 3 所示, 采用四段阶梯电流密度, 电镀总时间为 1 146 s。

表 3 多段电流密度参数  
Table 3 Parameters of multi-step current density

阶段	电流密度/( $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$ )	时间/s
1	0.1	406
2	0.2	270
3	0.3	225
4	0.4	245

## 1.4 性能评价方法

### 1.4.1 循环伏安分析

采用上海辰华 CHI760e 型电化学工作站, 配合 PINE CPR 旋转圆盘装置进行循环伏安测试。采用三电极系统: 工作电极为铂旋转圆盘电极(直径 5 mm), 辅助电极为铂丝电极, 参比电极为饱和汞-硫酸亚汞电极(MSE)。测试在含有不同抑制剂的镀液中进行, 以研究不同抑制剂及其浓度对铜电沉积的影响。控制温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 电极转速为 1 000 r/min。CV 扫描的起始电位为  $-0.7 \text{ V}$ , 先正向扫描至  $0.6 \text{ V}$ , 随后回扫至起始电位, 扫描速率为  $0.1 \text{ V/s}$ 。

### 1.4.2 填孔能力表征

使用广州市邵新仪器有限公司的 YF3230 型正置金相显微镜对硅通孔的横截面进行观察, 据此可直接评估电镀填充效果。其核心判据包括: 孔内铜填充的完整性(是否出现空洞、缝隙)、孔口表层铜的厚度均匀性(是否过度沉积), 以及整体的填孔率。这些微观形貌特征直接反映了电镀液的深镀能力与填充效果。

### 1.4.3 工艺窗口研究

通过哈林槽电镀试验确定优选抑制剂的工艺窗口。具体为: 在基础镀液中添加最佳浓度的优选抑制剂, 在不同电流密度与对流强度下进行电镀。通过分析不同条件下硅通孔样品的填充效果, 确定能获得合格镀层与完美填充的电流密度和对流强度的参数范围。该范围即为该抑制剂的稳健工艺窗口, 窗口越宽, 抑制剂对实际生产中难以避免的工艺参数波动的耐受能力越强。

## 2 结果与讨论

### 2.1 循环伏安分析

为定量评估不同抑制剂的抑制效果, 在含不同浓度抑制剂的镀液中测试了铜电沉积的 CV 曲线, 结果如图 1 所示。在 CV 测试中, 阴极扫描过程的铜沉积量与阳极扫描过程的铜剥离量相等。因此, 可通过计算阳极溶出峰的积分电荷量来量化评估抑制效果。具体如下: 对图 1 中各曲线的阳极峰进行积分, 分别得到不同抑制剂浓度下的剥离电荷量  $Q$ , 以基础镀液(未加抑制剂)中铜溶出峰的积分电荷量  $Q_0$  为基准, 计算相对电荷量  $Q/Q_0$ , 再以抑制剂的质量浓度为横坐标,  $Q/Q_0$  为纵坐标, 绘制得到图 2 所示的曲线。

$Q/Q_0$  越小, 表示抑制剂的抑制能力越强<sup>[24-25]</sup>。图 2 显示, 4 种抑制剂对铜电沉积的抑制效果随各自浓度变化呈现出明显差异。在低浓度区间(小于  $5 \text{ mg/L}$ ), 抑制剂对沉积过程的影响主要受其在电极表面的初始吸附行为控制。此时, 17R4 与 PE6400 的  $Q/Q_0$  低于 PEG 20000 和 50HB-260, 对铜电沉积表现出更强的

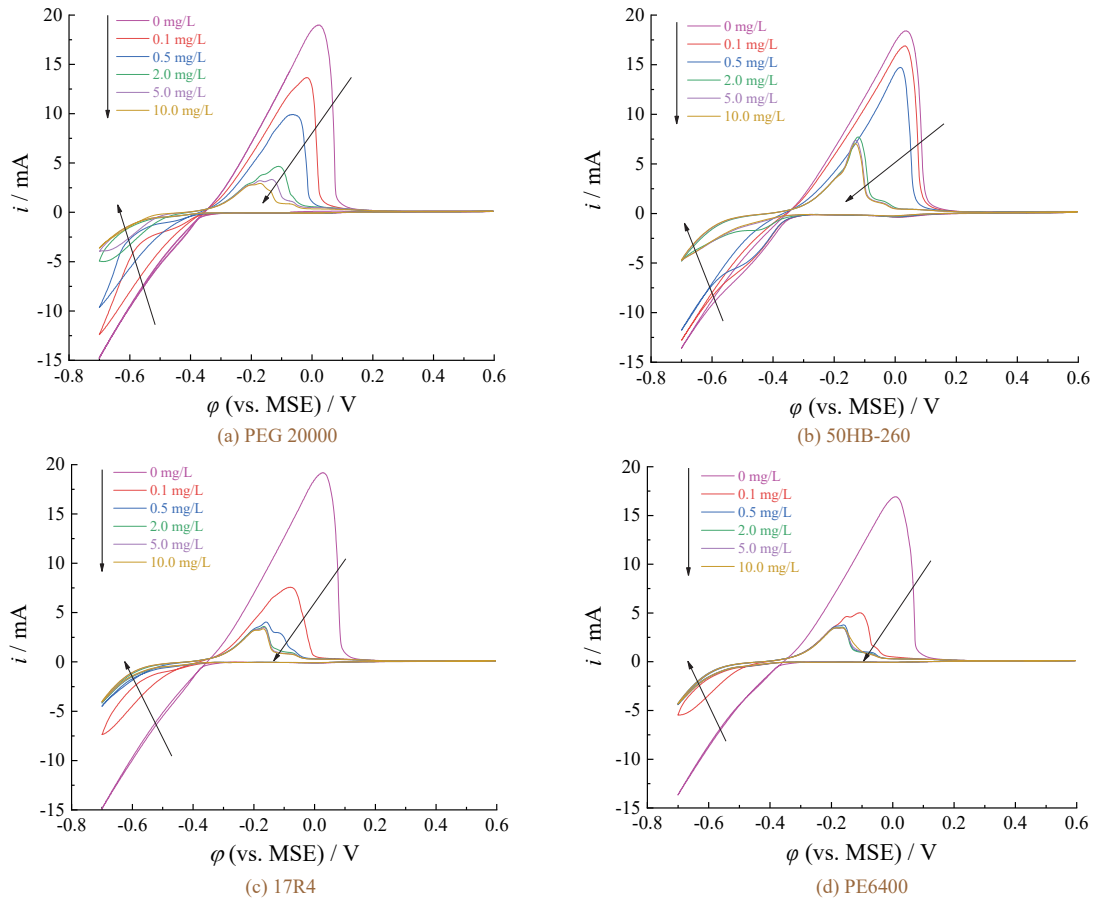


图 1 采用不同抑制剂时铜沉积的 CV 曲线

Figure 1 Cyclic voltammograms for electrodeposition of copper in baths with different suppressors

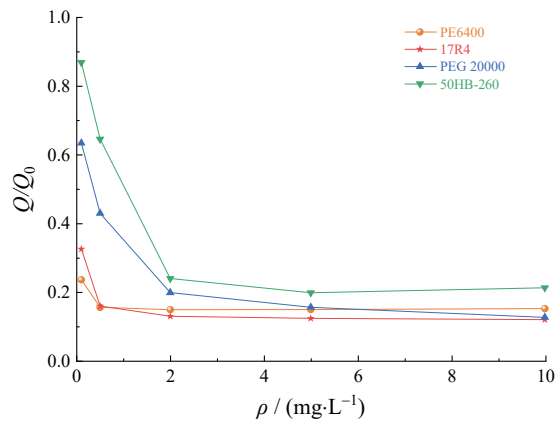


图 2 不同抑制剂质量浓度对铜电沉积抑制能力的影响

Figure 2 Effects of mass fractions of different suppressors on their inhibition effectiveness for copper electrodeposition

抑制效果。该现象主要与 17R4 和 PE6400 分子所含的聚丙二醇疏水片段有关,其较强的疏水作用有利于分子在阴极表面的吸附,从而在较低浓度下就能显著抑制铜电沉积。随着抑制剂浓度增大,抑制机理逐渐从吸附控制转向空间位阻与传质限制。在高浓度区间,分子尺寸对抑制效果的影响更加突出。PEG 20000 因其高分子量(约 20 000 g/mol),单个分子即可在电极表面产生较强的空间位阻效应。随着浓度增大,PEG 20000 在阴极表面的覆盖度不断提高,有效阻碍了铜离子的扩散与电化学反应过程,抑制行为逐渐呈现以传质限制为主的特征,其抑制能力显著增强。相比之下,PE6400 因分子量较小,在高浓度下的空间位阻效应有限;50HB-260 由于分子量过低,其在整个浓度范围内对铜电沉积的抑制作用均较弱。

综上所述,抑制剂的抑制效果与其分子结构和浓度密切相关。在低浓度区,含有特定吸附官能团的抑制剂(如含疏水片段的 17R4)主要通过占据电极表面活性位点发挥作用;在高浓度区,高分子量抑制剂(如 PEG 20000)的抑制行为则更可能与其空间位阻效应相关。为进一步验证该结论,并筛选适用于 TSV 电镀的抑制剂,后续进一步开展了添加不同抑制剂的 TSV 电镀试验。

## 2.2 抑制剂筛选与优化

为评价不同抑制剂的抑制性能,在保持镀液中其他组分浓度恒定的条件下,分别改变抑制剂的种类及浓度,并在相同条件(见 1.3 节)下进行 TSV 电镀试验,结果如图 3 所示。可见 4 种抑制剂的抑制效果随浓度变化呈现出明显不同的变化规律。

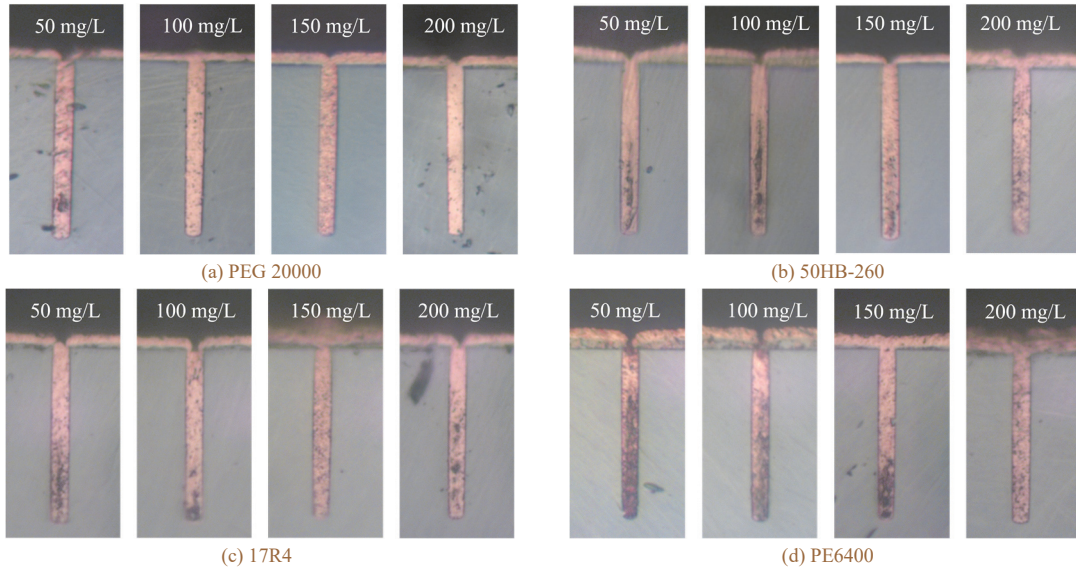


图 3 采用不同抑制剂时硅通孔的电镀效果

Figure 3 Electroplating effectiveness of TSVs when using different suppressors

对于 PEG 20000,其质量浓度为 50 mg/L 时,孔底可见明显的空洞;增大其质量浓度至 100 mg/L 时,实现了对 TSV 致密均匀的填充,继续增大至 150 mg/L 及 200 mg/L 时,孔口开始出现轻微凹陷,且凹陷程度随 PEG 20000 浓度升高而略微加重,不过孔内填充保持完整,未出现明显的空洞缺陷。可见就实现 TSV 无空洞填充这一目标而言,PEG 20000 在 100~200 mg/L 的较宽浓度范围内均能满足工艺要求。这可能与 PEG 20000 的分子量较高有关,其在电极表面吸附产生的空间位阻效应随浓度增大而增强,使抑制作用在较宽浓度区间内保持相对稳定。PEG 20000 浓度较高时孔口出现的轻微凹陷现象则可能与该区域的对流较强有关,使得过量 PEG 20000 更易吸附在孔口,进而导致铜沉积受阻。不过这些孔口凹陷在实验浓度范围内都较轻,且对孔内填充完整性无影响,通常可以通过适当延长电镀时间消除孔口凹陷。

相比之下,其余 3 种抑制剂在本工艺条件下均表现出一定的局限性。50HB-260 在所有浓度下均出现孔底空洞,表明其在本体系中难以形成实现铜电沉积超填充所需的有效选择性抑制。17R4 和 PE6400 的无空洞填充效果仅分别出现在 150 mg/L 和 200 mg/L 时,当偏离相应浓度时,孔内出现空洞缺陷,表明此类抑制剂的作用机理可能主要依赖于其疏水结构带来的强吸附,有效浓度窗口较窄,对工艺参数控制的要求很高。

综合比较不同抑制剂的填孔行为可知,PEG 20000 在本体系中表现出相对稳定的抑制效果及较宽的有效浓度范围,能够在不同浓度条件下均维持较为理想的孔内填充效果。

## 2.3 工艺窗口研究

抑制剂在 TSV 电镀中的实际作用效果不仅受其分子结构与浓度的影响,还与工艺条件密切相关。如电流密度、对流强度等工艺参数作为影响电极反应动力学与传质过程的关键因素,可能会影响抑制剂在孔内不同位置的行为,进而影响填孔效果。因此,固定 PEG 20000 质量浓度为 150 mg/L,研究了对流强度(本文以空气搅拌速率表示)和电流密度对 TSV 电镀的影响,以更全面地评价 PEG 20000 的工艺适用性。

### 2.3.1 对流强度的影响

对流强度是影响电镀过程传质的关键因素。对流不足会导致添加剂与铜离子在孔内传输困难,而过于强烈的对流可能削弱添加剂在微孔内外的差异性分布,因此对流不足或过强均可能引发填充缺陷<sup>[26]</sup>。在固定阶梯电流密度(见表 3)及 PEG 20000 浓度(150 mg/L)的条件下,通过调整空气搅拌速率研究对流强度对 TSV 电镀铜填孔的影响,结果如图 4 所示。

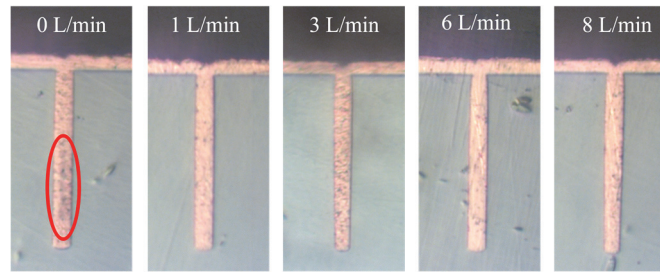


图4 不同对流强度下硅通孔的电镀效果

Figure 4 Electroplating efficiency of TSVs at different convection conditions

从图4可知,在镀液无对流(静态)条件下电镀时,TSV孔底可观察到明显的空洞(见图4圈示部位)。这是因为PEG 20000是大分子抑制剂,其在静态溶液中向深孔内的扩散传输受限,导致靠近孔底侧壁区域的抑制剂浓度不足,无法形成有效的抑制层。同时,铜离子作为反应物,其在静态条件下的传质同样受限,铜离子在向孔底扩散时被侧壁大量消耗,导致孔底区域铜离子供给不足。上述因素共同作用,使得TSV孔内上部侧壁区域沉积速率偏高,而孔底沉积受限,最终引发孔内夹孔并形成空洞缺陷。在电镀过程中施加1 L/min的空气搅拌后,TSV样品即可实现孔内致密、无缺陷的填充。对流作用一方面促进了PEG 20000向孔内深处的传输,有利于其在孔内建立有效的梯度吸附分布;另一方面也改善了铜离子的传输,确保孔底区域在电镀过程中获得相对稳定的铜离子补给。在此条件下,孔口及孔壁上部区域较强的抑制作用与孔底因扩散限制而相对较弱的抑制效应形成显著差异,为实现自底向上的超填充创造了有利的条件。当空气搅拌速率进一步提高至3 L/min及以上时,所有样品均保持良好的填充效果,未观察到因对流增强而引发的明显缺陷,说明该体系能够在较宽的对流强度范围内实现TSV的稳定填充,即PEG 20000对对流强度这一关键工艺参数具有较好的适应性,这有利于其在实际生产中应用的可行性。

### 2.3.2 电流密度的影响

在TSV超填充工艺中,电流密度及其施加时序是调控添加剂差分抑制效应、引导底部优先沉积的核心关键。本研究采用四阶段阶梯电程序,通过同步调整各阶段的电流密度(以表3的数值为基准,在±50%范围内调整)来探究电流密度对填充效果的影响,以评估该体系对生产过程中可能出现的电流波动容忍度,结果如图5所示。

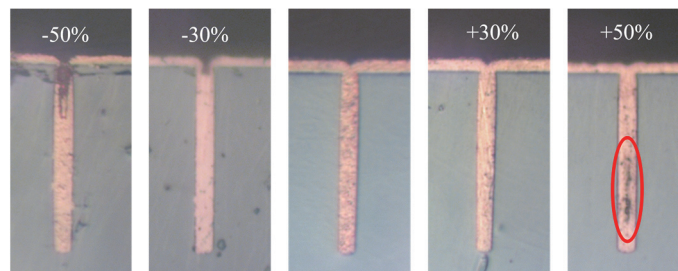


图5 不同电流密度下硅通孔的电镀效果

Figure 5 Electroplating efficiency of TSVs at different current densities

从图5可知,采用“0.1 A/dm<sup>2</sup> → 0.2 A/dm<sup>2</sup> → 0.3 A/dm<sup>2</sup> → 0.4 A/dm<sup>2</sup>”的四阶段阶梯电流密度时,TSV的填充效果最佳。这表明在此条件下,各阶段阶梯电流密度的时间设计有效调控了PEG 20000在孔内不同位置的吸附分布,形成了理想的浓度梯度,成功实现了由底部向上的超填充过程。当各阶段的电流密度都降低30%或50%时,孔口区域出现一定程度的凹陷,但孔内无明显的空洞缺陷。这是因为在相同电镀时间内,较低电流密度下铜离子总还原量减少,使铜沉积量不足以完全填满TSV。从理论上而言,可通过适当延长电镀时间实现孔口区域的进一步填充。当各阶段电流密度提高30%时,TSV填充完整,表面铜层厚度比标准样品大了约0.2 μm,表明在该电流密度条件下,PEG 20000的抑制剂效果依然有效。然而,进一步将各阶段电流密度提高50%时,TSV的电镀填充效果明显恶化,孔内出现狭长的孔隙(见图5圈示部位)。这是因为在高电流密度条件下,孔内靠近底部的侧壁区域在初始阶段铜快速沉积,导致局部铜离子浓度迅速降低;同时PEG 20000分子在孔内的扩散-吸附过程滞后于沉积过程,无法及时形成有效的抑制剂分布梯度。上述因素共同作用,使微孔中上部区域过早封闭,最终形成典型的“封顶”型缺陷。

综上所述,对于以 PEG 20000 为抑制剂的镀液体系而言,适宜的电流密度是实现 TSV 无缺陷填充的重要因素。电流密度偏低虽不会破坏抑制剂的作用效果及引发孔底空洞,但会降低沉积效率,导致填充不足;而电流密度过高可能会破坏添加剂的吸附行为与传质过程的动态平衡,轻则表面铜层偏厚,重则诱发孔内缺陷。因此,控制好电流密度是实现高可靠性 TSV 填充的关键之一。

### 3 结论

通过循环伏安分析与 TSV 电镀填充试验,对比了 4 种抑制剂的电化学反应行为及其对高深径比硅通孔的填充效果,筛选出综合性能较优的抑制剂,并明确了其适用的工艺窗口。主要结论如下:

1) PEG 20000 在 100 ~ 200 mg/L 的质量浓度范围内均能实现无空洞、无缝隙的 TSV 填充。

2) 在对流强度方面,PEG 20000 对空气搅拌速率变化具有良好的适应性,在搅拌速率不低于 1 L/min 的条件下均可实现无缺陷填充。

3) 在电流密度方面,采用“0.1 A/dm<sup>2</sup> → 0.2 A/dm<sup>2</sup> → 0.3 A/dm<sup>2</sup> → 0.4 A/dm<sup>2</sup>”的多段阶梯电流密度程序能有效调控抑制剂的吸附分布,实现 TSV 自底向上的超填充。

PEG 20000 具有良好的抑制稳定性与工艺适应性,本研究为其在实际生产中的应用提供了可靠的实验数据和理论参考。

#### 参考文献:

- [1] 马盛林,王燕,陈路明,等. TSV 电镀铜添加剂及作用机理研究进展[J]. 中国科学: 化学, 2023, 53 (10): 1891-1905.  
MA S L, WANG Y, CHEN L M, et al. Research progress on additives and mechanism of copper electroplating for TSV [J]. SCIENTIA SINICA Chimica, 2023, 53 (10): 1891-1905.
- [2] CHAVES A, AZADANI J G, ALSALMAN H, et al. Bandgap engineering of two-dimensional semiconductor materials [J]. npj 2D Materials and Applications, 2020, 4 (1): 29.
- [3] LOUBET N, HOOK T, MONTANINI P, et al. Stacked nanosheet gate-all-around transistor to enable scaling beyond FinFET [C] // Proceedings of the 2017 Symposium on VLSI Technology. [S.l.]: IEEE, 2017: T230-T231.
- [4] 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.  
LIAO X R, LI Z, TAN B Z, et al. Regulation of copper electrodeposition and its application in chip manufacturing [J]. SCIENTIA SINICA Chimica, 2023, 53 (10): 1989-2007.
- [5] 马丽. 硅通孔(TSV)镀铜填充技术研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2016.  
MA L. Investigation of the Cu filling process for through silicon via deposition [D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2016.
- [6] XIAO N, LI D Y, CUI G F, et al. An effective triblock copolymer as a suppressor for microvia filling via copper electrodeposition [J]. Electrochimica Acta, 2013, 109: 226-232.
- [7] REN S, LEI Z, WANG Z. Investigation of suppressor polyethylene glycol dodecyl ether on electroplated Cu filling by electrochemical method [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2015, 93 (4): 190-195.
- [8] SAITO T, MIYAMOTO Y, HATTORI S, et al. Adsorption kinetic study of poly(ethylene glycol) during copper electrodeposition by a microfluidic device [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2012, 51 (5): 05EA03.
- [9] TAO Z H, HE W, WANG S X, et al. Synergistic effect of different additives on microvia filling in an acidic copper plating solution [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2016, 163 (8): D379-D384.
- [10] LI Z, TAN B Z, LUO J Y, et al. Structural influence of nitrogen-containing groups on triphenylmethane-based levelers in super-conformal copper electroplating [J]. Electrochimica Acta, 2022, 401: 139445.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] MENK L A, BACA E, BLAIN M G, et al. Galvanostatic plating with a single additive electrolyte for bottom-up filling of copper in mesoscale TSVs [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2019, 166 (1): D3226-D3231.
- [15] QIU L N, NI Z H, SUN Q C, et al. Investigation of a single-component additive for bottom-up superfilling of the high-aspect-ratio TSV by theoretical and experimental studies [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2024, 128 (25): 10336-10346.
- [16] DOW W P, LU C W, LIN J Y, et al. Highly selective Cu electrodeposition for filling through silicon holes [J]. Electrochemical and Solid-State Letters, 2011, 14 (6): D63-D67.
- [17] WANG F L, TIAN Y H, ZHOU K, et al. Using a triblock copolymer as a single additive in high aspect ratio through silicon via (TSV) copper filling [J]. Microelectronic Engineering, 2021, 244: 111554.
- [18] TANG J, ZHU Q S, ZHANG Y, et al. Copper bottom-up filling for through silicon via (TSV) using single JGB additive [J]. ECS Electrochemistry Letters, 2015, 4 (9): D28-D30.
- [19] 魏红军,谢振民,雷光宇. 高深宽比的 TSV 镀铜工艺技术研究[J]. 电子工业专用设备, 2022, 51 (5): 43-46.  
WEI H J, XIE Z M, LEI G Y. Study on TSV copper plating technology with high aspect ratio [J]. Equipment for Electronic Products Manufacturing, 2022, 51 (5): 43-46.
- [20] 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): C134-C137.
- [21] HUANG S M, LIU C W, DOW W P. Effect of convection-dependent adsorption of additives on microvia filling in an acidic copper plating solution [J]. Journal of The Electrochemical Society, 2012, 159 (3): D135-D141.

- [22] 魏红军, 师开鹏. 基于多种添加剂的 TSV 镀铜工艺研究[J]. 电子工艺技术, 2014, 35 (4): 239-241.  
WEI H J, SHI K P. Numerical study of TSV copper deposition with multi-additives [J]. Electronics Process Technology, 2014, 35 (4): 239-241.
- [23] 夏威, 廖小茹, 洪捷凯, 等. 高电流密度通孔电镀铜用抑制剂的研究[J]. 电镀与涂饰, 2023, 42 (11): 43-49.  
XIA W, LIAO X R, HONG J K, et al. Study on suppressors for through hole filling by copper electroplating at high current density [J]. Electroplating & Finishing, 2023, 42 (11): 43-49.
- [24] 赵弈, 尤杰, 宋韬, 等. 基于电子电镀铜添加剂作用机制的浓度检测方法研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2025, 44 (10): 16-25.  
ZHAO Y, YOU J, SONG T, et al. Research progress on concentration detection methods for copper electroplating additives based on their functional mechanisms [J]. Electroplating & Finishing, 2025, 44 (10): 16-25.
- [25] WANG F, LIU X M, LIU J Z. Effect of stirring on the defect-free filling of deep through-silicon vias [J]. IEEE Access, 2020, 8: 108555-108560.
- [26] 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.

【编辑：周新莉】