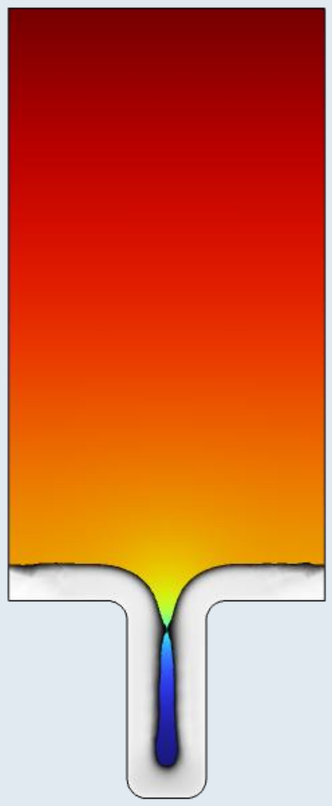


使用相场法模拟电镀添加剂作用下的铜电沉积

本研究利用 COMSOL Multiphysics® 的多物理场模型，将 Butler-Volmer 电极反应与 Nernst-Planck 离子传质耦合，用于解释实验 CV 曲线与电极反应、离子输运和界面浓度之间的对应关系

陈思诚、何灵均、王钧义

摘要

铜电沉积填孔是集成电路铜互连制造中的关键工艺，其填充形貌受到离子传质、界面电化学反应及添加剂吸附等因素共同影响。本研究基于 COMSOL Multiphysics® 案例库中的相场铜填充模型，建立了相场法与三级电流分布耦合的多物理场模型。采用 Nernst–Planck 方程描述离子传输，利用浓度依赖的 Butler–Volmer 方程描述 Cu^{2+} 还原反应，并通过法拉第定律将局部电流密度转化为界面沉积速度，实现铜沉积形貌的动态模拟。在此基础上，引入添加剂表面覆盖率描述其吸附–解吸行为，并通过覆盖率调控交换电流密度，以表征添加剂对局部沉积动力学的影响。同时，针对相场法弥散界面的特点，引入界面局域化函数，将铜还原、添加剂吸附及相关物质消耗限制于固–液界面区域。

仿真结果表明，加入抑制剂后，孔口区域的局部电流密度和沉积速率得到抑制，孔内沉积趋于均匀，有利于形成保形填充。随着抑制剂浓度升高，整体沉积速率进一步降低，孔口闭合时间相应延后。该模型可用于分析添加剂调控下铜电沉积填孔过程中的界面演化机制。

方法

本研究基于 COMSOL 案例库中的相场铜填充模型，耦合三级电流分布与相场接口，描述铜电沉积过程中的离子传输、电极反应及界面演化。

物理场设置：电解液中的离子传输采用 Nernst–Planck 方程描述，Cu^{2+} 还原动力学采用浓度依赖的 Butler–Volmer 方程，并通过法拉第定律将局部电流密度转换为铜沉积速率。铜/电解液界面则由取值范围为 −1 至 1 的相场序参数表示，从而连续追踪沉积形貌变化。添加剂吸附通过非法拉第反应描述，并将表面覆盖率与交换电流密度耦合，以体现其对铜还原反应的抑制作用。

界面局域化函数：针对相场法弥散界面的特点，本研究进一步引入基于相场序参数构建的界面局域化函数。该函数仅在 $\phi \approx 0$ 的界面区域具有显著值，并与铜还原反应、添加剂吸附及相应的物质消耗项耦合，从而将电化学过程限制在固–液界面附近，避免反应在固相或液相体相中非物理地发生，提高模型对真实界面反应过程的描述能力。

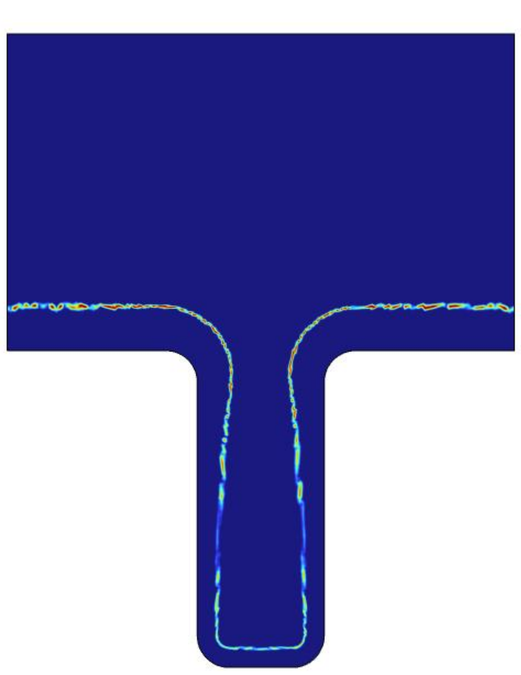


图1. 界面上的局部电流密度分布

结果

仿真结果表明，加入添加剂后，铜沉积由孔口快速闭合逐渐转变为较为均匀的保形填充模式。
机理分析：抑制剂在铜/电解液界面吸附并降低局部交换电流密度，从而抑制孔口及外表面的快速沉积，减小不同位置之间的沉积速率差异，使铜层沿孔壁和孔底更加均匀地生长。

随着抑制剂浓度升高，孔口闭合时间进一步延后。
机理分析：更高的抑制剂浓度提高了界面覆盖率，使局部电流密度进一步降低，从而降低整体铜沉积速率并延缓孔口闭合过程。

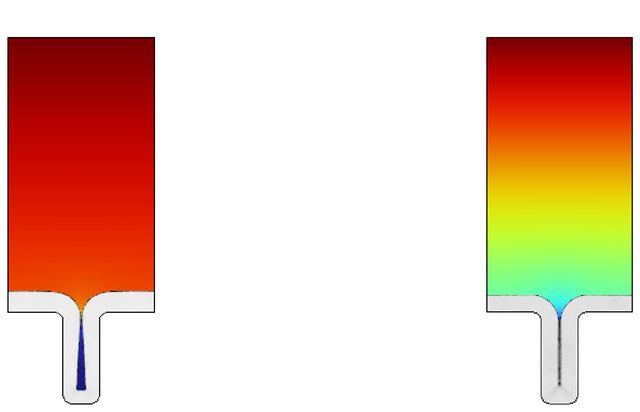


图2. 抑制剂有无下的填孔情况
(a) 无抑制剂　　(b)10^-4 mol/L PEG

参考文献

T. M. Braun, D. Josell, J. John, and T. P. Moffat, "Simulation of Copper Electrodeposition in Through-Hole Vias," Journal of The Electrochemical Society, vol. 167, no. 1, 013510, 2020.