

引文格式:

黄静, 李忠国, 高丽茵, 等. 亚甲基蓝对直流电镀纳米孪晶铜组织及力学性能的影响 [J]. 集成技术, 2021, 10(1): 55-62.
Huang J, Li ZG, Gao LY, et al. Effect of methylene blue on the microstructure and mechanical properties of nanotwinned copper during DC electroplating [J]. Journal of Integration Technology, 2021, 10(1): 55-62.

亚甲基蓝对直流电镀纳米孪晶铜组织及力学性能的影响

黄 静^{1,2} 李忠国^{1,2} 高丽茵^{1*} 李 晓³ 李 哲³ 刘志权^{1,3*} 孙 蓉^{1,3}

¹(中国科学院深圳先进技术研究院 深圳 518055)

²(中国石油大学(北京)化学工程与环境学院 北京 102249)

³(深圳先进电子材料国际创新研究院 深圳 518103)

摘 要 纳米孪晶铜具有高强高导高韧的优异性能,使其成为近年来电子封装领域的研究热点。众所周知,添加剂在直流电镀过程中对镀层质量起着至关重要的作用。亚甲基蓝作为一种常用的染料型添加剂,在电镀铜行业中被广泛使用。该研究在直流电镀过程中,将不同浓度的亚甲基蓝添加到纳米孪晶铜电解液中,并进一步研究纳米孪晶铜的微观组织和力学性能与亚甲基蓝添加浓度的关系。随着亚甲基蓝浓度的增加,镀膜的生成速度缓慢下降,晶粒逐渐细化。当亚甲基蓝浓度为 2 mg/L 时,可以看到自底向上生长的柱状晶,且存在高密度孪晶结构。使用动态热机械分析仪对其力学性能进行测试发现,此浓度下薄膜的拉伸强度可达到 194 MPa,约为粗晶铜的 2 倍(约 110 MPa);薄膜表面维氏硬度可以达到 1.6 GPa,优于普通粗晶铜硬度。

关键词 纳米孪晶铜;亚甲基蓝;直流电镀;拉伸强度

中图分类号 TQ 153 文献标志码 A doi: 10.12146/j.issn.2095-3135.20200924001

Effect of Methylene Blue on the Microstructure and Mechanical Properties of Nanotwinned Copper during DC Electroplating

HUANG Jing^{1,2} LI Zhongguo^{1,2} GAO Liyin^{1*} LI Xiao³ LI Zhe³ LIU Zhiquan^{1,3*} SUN Rong^{1,3}

¹(Shenzhen Institute of Advanced Technology, Chinese Academy of Sciences, Shenzhen 518055, China)

²(College of Chemical Engineering and Environment, China University of Petroleum-Beijing, Beijing 102249, China)

³(Shenzhen Institute of Advanced Electronic Materials, Shenzhen 518103, China)

*Corresponding Author: ly.gao@siat.ac.cn; zqliu@siat.ac.cn

收稿日期: 2020-09-24 修回日期: 2020-11-03

基金项目: 广东省基础与应用基础研究基金项目 (2019A1515110771, 2019A1515110469)

作者简介: 黄静, 硕士研究生, 研究方向为高性能铜电镀添加剂开发; 李忠国, 硕士研究生, 研究方向为高性能铜电镀工艺开发; 高丽茵(通讯作者), 博士, 研究方向为金属薄膜电沉积及其在电子封装中的应用, E-mail: ly.gao@siat.ac.cn; 李晓, 硕士, 研究方向为金属薄膜电沉积; 李哲, 博士, 研究方向为金属薄膜电沉积及电化学原理; 刘志权(通讯作者), 研究员, 研究方向为金属电子封装材料, E-mail: zqliu@siat.ac.cn; 孙蓉, 博士, 研究员, 研究方向为先进电子封装材料。

Abstract Nanotwinned copper has excellent properties of high strength, high conductivity and high toughness, which makes it a research hotspot in the field of electronic packaging in recent years. During the electrodeposit procedure, the additives play a vital role in the quality and property of nanotwinned copper. Among these additive, methylene blue is commonly used in the direct-current (DC) electroplating regular copper industry. In this study, the effect of methylene blue on the microstructure and mechanical property of nanotwinned copper was investigated. It was found that the microscopic morphology and mechanical properties of nanotwinned copper are closely related to the concentration of methylene blue. As the concentration increases, the growth rate of electrodeposits shows a decreasing tendency, demonstrating a strong grain refinement effect. When the methylene blue concentration is 2 mg/L, columnar grains start growing from the bottom substrate to upper surface, and there exists a high-density twin structure within the columnar grains. What's more, the tensile strength of the film at this concentration is 194 MPa, which is almost twice as that of regular coarse-grain copper (about 110 MPa) as measured by the dynamic thermomechanical analyzer (DMA). The surface hardness of the film can reach 1.6 GPa, which is also higher than the hardness of coarse-grained copper.

Keywords nanotwinned copper; methylene blue; direct current electroplating; tensile strength

Funding This work is supported by Guangdong Basic and Applied Basic Research Fund (2019A1515110771, 2019A1515110469)

1 引 言

铜由于成本低、导电性好被广泛用于铜柱凸点、再分布线和硅通孔等先进封装互连结构中。随着电子产品朝着轻薄小型化的方向发展,电子器件在高功率下运行时对铜互连材料提出了更高的要求^[1]。封装体经过多道加热工序后,普通组织铜热稳定性不足,强度大大降低。而常用的金属强化方法如合金化、加工强化等,虽可提高材料强度,但又会使导电率大幅度降低,焦耳热则会进一步导致柯肯达尔空洞和布线层断线等问题。因此,高强高导已成为新一代铜电子互连材料发展的必然趋势。2004年,卢柯^[2]和申勇峰等^[3]采用脉冲电镀法制备了一种高密度纳米孪晶的新型铜材料,其抗拉强度比粗晶铜高10倍,比纳米晶铜高2.5倍,但导电率却与无氧铜相当,这在金属材料领域引起了极大的轰动。近

年来,众多研究学者对纳米孪晶铜在电子封装中的应用进行了研究^[4-8]。例如,Liu等^[4]发现与常规的粗晶铜相比,纳米晶粒铜作为凸点下金属层时,可以有效消除Cu/Sn界面处的柯肯达尔空洞。温淑敏等^[5]研究不同电流密度对直流电沉积纳米孪晶铜微观形貌及硬度的影响。Sun等^[8]创新性地 在硅通孔电镀制备了高(111)择优取向的纳米孪晶铜。

电沉积、磁控溅射等方法虽可获得纳米孪晶铜薄膜,但由于溅射效率较低、成本较高,未能广泛应用。其中,电沉积方法又分为脉冲电沉积和直流电沉积。与脉冲电沉积相比,直流电沉积成本更低,且易于操作^[9]。但是,纳米孪晶铜镀液的研发仍处于初始阶段,一些常见的添加剂对纳米孪晶铜组织和性能的影响鲜有报导。在传统电镀铜行业中,添加剂可以有效改善镀液的分散情况,提高镀层质量,可使镀铜层获得良好

的性能^[10-12]。在电镀过程中, 根据添加剂功效的不同, 主要分为: 加速剂、抑制剂和整平剂三大类。众多文献^[13-17]表明, 整平剂在电镀铜过程中起着关键作用。其中, 健那绿 B 是一种常用的染料整平剂, 广泛应用于镀铜业, 并有力地改善了铜镀层质量^[18-20]。例如, Li 等^[18]通过电化学测试发现, 在填孔镀铜过程中, 健那绿 B 可以在极低的极化电位下, 轻松在阴极表面进行还原、解析等行为。Wang 等^[19]证明健那绿 B 可以有效影响阴极极化, 其电荷在电镀中有助于获得更均匀的且质量更好的铜镀层。Tang 等^[20]在电镀填充铜实验中发现健那绿 B 可以实现“自下而上”的填充模式, 在硅通孔内的晶粒细小, 且以等轴晶为主。而亚甲基蓝与健那绿 B 类似, 同是常用的染料型添加剂, 并且价格便宜, 但其在纳米孪晶铜电沉积过程中的作用和影响尚未见报道。

本文工作采用酸性硫酸铜体系, 研究围绕亚甲基蓝整平剂对直流电沉积纳米孪晶铜材料的微观结构和力学性能影响的这个关键问题展开, 以期后续纳米孪晶铜材料的应用研究工作提供建议和指导。

2 直流电镀纳米孪晶铜

与碱性铜镀液和焦磷酸镀液相比, 酸性硫酸铜镀液由于成本低、沉积速率高及操作简单被广泛使用。本实验使用的是酸性硫酸铜体系, 为 Sun 等^[21]工作中报道的体系。本研究所使用的纳米孪晶铜基础镀液的主要成分包括 120~200 g/L CuSO_4 、3~80 mL/L H_2SO_4 、30~100 mg/L NaCl 和 10~100 mg/L 明胶, 并在基础镀液中添加 1~20 mg/L 的亚甲基蓝以研究不同浓度亚甲基蓝的作用。

在直流电镀实验中, 使用含磷量为 0.035%~0.065% (质量分数) 的铜板作为阳极, 一定的含磷量可以保证其在溶液中更均匀地放电溶解。采用高纯度钛 (Ti) 板作为阴极, 制备可以

剥离的纳米孪晶铜薄膜, 方便后期力学性能的测试。在将电极放入电镀液前可使用 600 目砂纸打磨表面, 并用稀酸酸洗以去除氧化物等, 防止将镀液污染。将 500 mL 电镀液倒入定制的聚四氟乙烯电镀槽中, 且阴极和阳极的面积比为 1:10、间距 10 cm, 确保电镀的纳米孪晶铜薄膜组织均匀。电镀液电镀时间尽量控制在 24 h 内, 确保镀液体系中离子充足, 且最终电镀的纳米孪晶铜薄膜组织均一。在室温下进行沉积, 设置电流密度为 30 mA/cm²、磁力搅拌转速为 300 r/min, 以确保电镀的纳米孪晶铜薄膜组织均匀。

3 试验方法

3.1 微观表征

电镀完成后, 对不同浓度亚甲基蓝制备的纳米孪晶铜薄膜进行微观观察——观测表面状态、厚度、及其截面微观形貌。其中, 采用扫描电子显微镜 (SEM, FEI Nova Nano 450, 美国) 对镀层表面粗糙度进行观察。以 5 keV 的加速电压及二次电子成像模式对纳米孪晶铜的表面微观形貌进行观察。观察前镀层需用去离子水或乙醇超声清洗, 以保证表面清洁。使用台阶仪 (BRUKER, 德国) 对厚度进行测量。首先, 通过测量从基体到镀层中心部位的高度差来获得镀层厚度值; 然后, 统计不同电镀时间对应的镀层厚度, 计算出不同浓度下亚甲基蓝制备的纳米孪晶铜薄膜的生长速率。镀层截面观察前需要对样品进行镶嵌、打磨、抛光、超声清洗等步骤。本文使用 30 kV 电压、50 pA 电流、倾斜 52° 在聚焦离子束系统 (FIB, FEI SCIOS, 美国) 二次离子成像 (SIM) 模式观察纳米孪晶铜的截面微观形貌。

3.2 拉伸实验

拉伸实验的样品为狗骨头试样, 中心宽度 2.5 mm、厚度为 12 μm 左右, 样品形状如图 1 所示。使用动态热机械分析仪 (TA Q800, 美国) 进

行力学性能测试。采用拉伸夹具，扭力扳手调节至 3~5 N，确保薄膜可以被夹持紧密，每次测试前均需进行夹具校准。为避免样品自身弯曲影响薄膜应变，实验过程中采取一定的预载力。其中，加载速率为 1 N/min，且拉伸方向垂直于薄膜生长方向，每种样品测试 5 次，以确保数据的可重复性及获取统计规律。测试后根据拉伸曲线获得拉伸强度及断裂伸长延伸率。

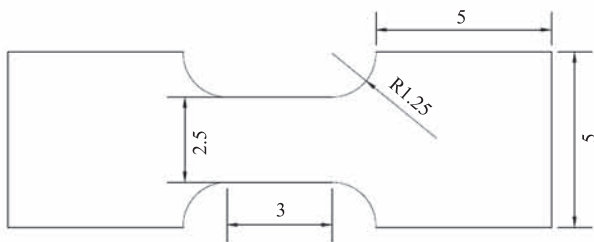


图 1 拉伸实验样品示意图(单位: mm)

Fig. 1 Schematic drawing of tensile test vehicle (unit: mm)

3.3 表面维氏硬度实验

在溅射了 100 nm Ti、400 nm Cu 的晶圆基底上电沉积薄膜，为避免基底对实验结果产生影响，沉积厚度约 80 μm 的铜薄膜。由于尺寸效

应，不可避免地会出现边缘厚度较高，故为保证表面平整，采取磨抛处理将其表面打磨光滑后，使用数字式显微硬度计进行表面维氏硬度测试。其中，维氏硬度试验载荷采用 50 gf，压力保持时间为 10 s，压入深度约 3 μm 左右，测试点之间间隔 100 μm ，并且每个样品至少重复测试 10 次，以确保表面维氏硬度值实验结果的准确性。

4 实验结果

4.1 纳米孪晶铜的微观形貌

图 2 为加入不同浓度亚甲基蓝电镀液电镀 40 min 纳米孪晶铜膜表面微观形貌图。其中，图 2(a)~2(d) 分别为添加 2 mg/L、5 mg/L、10 mg/L 和 20 mg/L 亚甲基蓝制备的薄膜。图 2 显示，镀液中加入亚甲基蓝添加剂后，镀层表面可观察到明显的孪晶结构形成的生长台阶。随着亚甲基蓝浓度的增加，晶粒尺寸逐渐减小，表面起伏下降。

图 3 为加入不同亚甲基蓝电镀液制备 40 min

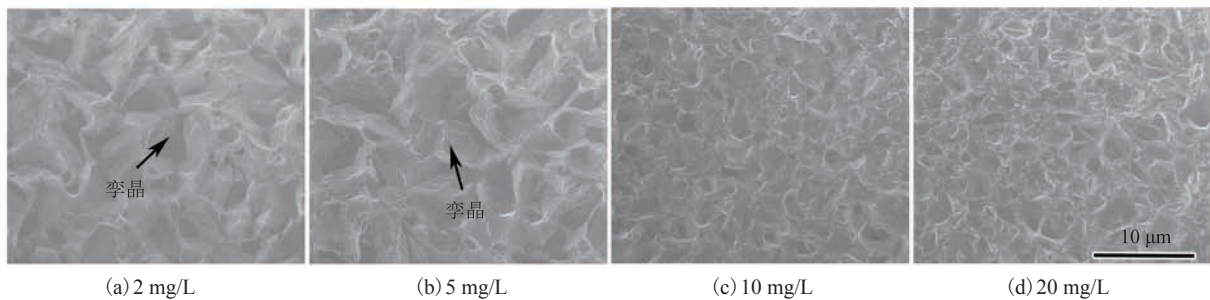


图 2 电镀 40 min 后不同浓度亚甲基蓝的 SEM 图像

Fig. 2 SEM images of different concentrations of methylene blue electroplating for 40 min

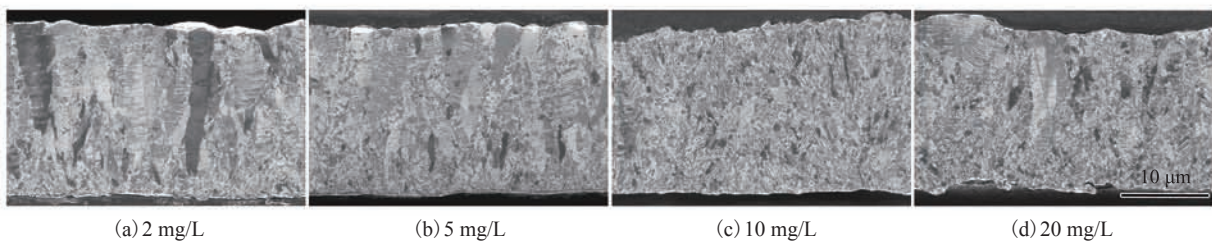


图 3 电镀 40 min 后不同浓度亚甲基蓝的二次离子图像

Fig. 3 Secondary ion images of nanotwinned films electroplated with different concentrations of methylene blue for 40 min

的纳米孪晶铜薄膜的截面图像。从图 3(a)可以清楚地看到, 有从底部到顶部垂直生长的柱状晶, 并可在柱状晶内观测到高密度纳米孪晶结构。随着亚甲基蓝浓度的增加, 柱状晶垂直生长的特性不再明显, 并且在柱状晶的晶界之间形成一些细晶粒, 表明晶粒逐渐细化。当浓度为 10 mg/L 时, 孪晶结构几乎消失。而当浓度增大到 20 mg/L 时, 又可观测到少量孪晶结构, 如图 3(d) 所示。

4.2 纳米孪晶铜的生长速率

电镀过程中, 本文使用台阶仪对不同浓度亚甲基蓝薄膜样品的生长速率进行了统计(见图 4)。图 4 显示, 铜薄膜的生长速率基本符合线性规律, 并可以明显地观测到, 添加 2 mg/L 亚甲基蓝镀液的生长速率最快, 大约为 0.44 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。亚甲基蓝的添加对电沉积铜的生长速率具有一定的抑制作用, 而且浓度越高, 其抑制作用越强。其中, 当亚甲基蓝的浓度达到 20 mg/L 时, 生长速率最慢, 仅 0.35 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。

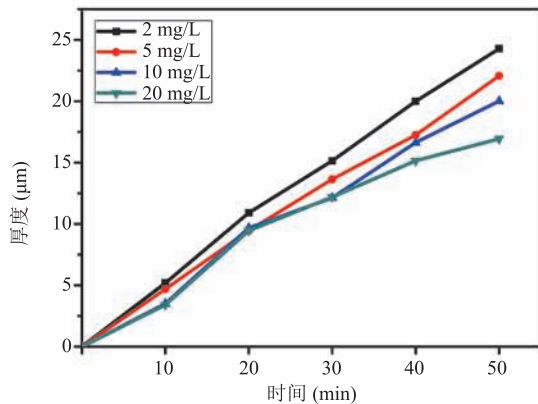


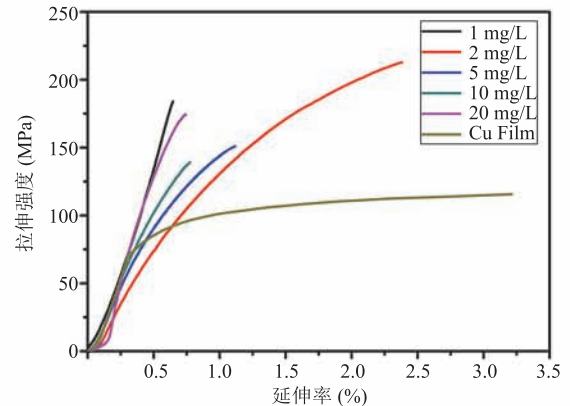
图 4 不同浓度亚甲基蓝生长速率曲线

Fig. 4 Growth rate curve of different concentrations of methylene blue

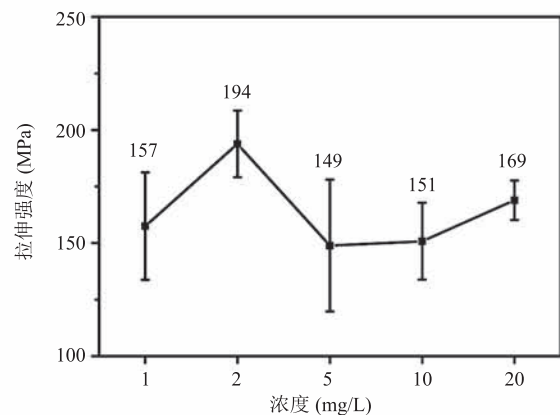
4.3 纳米孪晶铜的力学性能

图 5(a) 为不同浓度亚甲基蓝薄膜的典型应力-应变曲线。图 5(b)、5(c) 分别为不同浓度亚甲基蓝薄膜的强度及延伸率的统计规律。可以清晰地看到, 添加 2 mg/L 亚甲基蓝镀液的拉伸强度最大(194 MPa), 其拉伸强度是普通粗

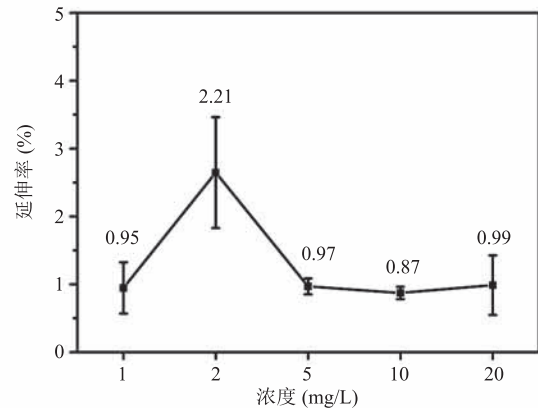
晶铜强度的 2 倍, 延伸率为 2.65%, 这是由于镀层内部存在高密度的孪晶组织。而当亚甲基蓝添加浓度为 5~20 mg/L 时, 孪晶组织逐渐消失, 拉伸强度和延伸率较低。特别地, 10 mg/L



(a) 不同浓度亚甲基蓝典型的应力-应变曲线



(b) 不同浓度亚甲基蓝拉伸强度变化曲线



(c) 不同浓度亚甲基蓝延伸率变化曲线

图 5 纳米孪晶铜薄膜力学性能测试结果

Fig. 5 Mechanical properties of nanotwinned copper film

孪晶组织密度最低，其对应的强度也最低，不足 149 MPa，延伸率也不到 1%。当添加量为 20 mg/L 时，孪晶密度有所增加，强度也稍有提高，约 169 MPa。

4.4 纳米孪晶铜的表面维氏硬度

图 6 为不同薄膜表面维氏硬度测试结果。可以直观地看到，当亚甲基蓝的浓度为 2 mg/L 时，图 2(a) 中自底到顶的柱状晶对应的表面维氏硬度可达到 1.6 GPa，而粗晶铜的维氏硬度只有 1.0 GPa。这表明镀层内部高密度的孪晶组织对其强度和硬度做出了积极的贡献，纳米孪晶可以有效地阻止位错的运动，使材料拥有较好的性能。

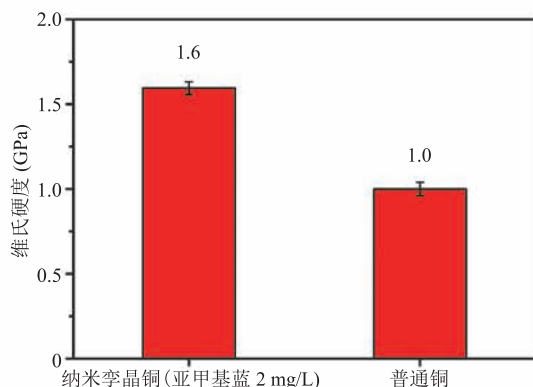


图 6 纳米孪晶铜膜与普通组织铜膜表面维氏硬度对比

Fig. 6 Surface Vickers-hardness of nanotwinned copper film and regular copperfilm

5 讨论与分析

随着电子元器件的小型化、低功耗和高功率等一系列需求，微电子封装材料的实际服役环境日益苛刻^[22]。纳米孪晶铜块体具有高强高导的优点^[2]，其薄膜可有效消除柯肯达尔孔洞^[4]，因此受到众多研究学者的关注。但是，平面薄膜应用不同，在三维封装结构的实际应用中，很容易出现镀铜层不平整、孔口处沉铜层存在缺陷等问题^[23]。若要实现纳米孪晶铜在微电子封装中的实际应用，还需攻克镀液的整平能力、填孔能力等技术难题。相关研究者开发了大量的普通铜组织

添加剂，并成功实验深孔的均匀填充。但目前已有报导的纳米孪晶铜的镀液大多为简单体系，缺乏实现图形化能力的添加剂，而且普通铜镀液添加剂对孪晶组织的影响鲜有报导。

亚甲基蓝是噻嗪类染料，被广泛用在工业、医药、水产养殖和皮肤护理等领域，而在本研究中作为电镀整平剂使用^[24-25]。实验结果也证明，添加少量的亚甲基蓝即可成功直流电镀纳米孪晶铜薄膜。随着浓度的增加，晶粒尺寸逐渐减小且垂直生长的柱状晶特性也不再明显，晶粒逐渐细化，表面粗糙度也有所下降。这表明添加亚甲基蓝可降低纳米孪晶铜聚集程度，进而提高薄膜的覆盖率，使镀层质量提升，与孪晶形成添加剂起到较好的复配作用，有效降低纳米孪晶镀层表面粗糙度，并对镀层起到较好的整平效果。再者，亚甲基蓝的添加量由 2 mg/L 增大到 20 mg/L 时，铜薄膜的生长速率从 0.44 $\mu\text{m}/\text{min}$ 下降到了 0.35 $\mu\text{m}/\text{min}$ 。可见，亚甲基蓝浓度的增大对薄膜的生长具有一定的抑制作用，表明在实际填孔电镀过程中可以通过调控添加剂的浓度，确保孔底部的铜沉积速率高于孔顶部的铜沉积速率，以达到良好的填充能力，有利于提高镀层的质量。

亚甲基蓝对纳米孪晶铜膜组织、性能的影响鲜有报道，因此仍需进一步的研究工作以加深认识。通过与前人研究对比发现，本研究中亚甲基蓝的实验结果与健那绿 B 具有相似之处：随着亚甲基蓝添加量的增加，出现晶粒细化现象，Huang 等^[6]在研究健那绿 B 时指出，随着健那绿 B 浓度的增大，其阴极极化作用越明显，促进结晶细化。事实证明，无论是从薄膜生长速率方面还是晶粒细化现象都可以看出，添加亚甲基蓝具有一定的抑制作用。综上，本研究中所使用的亚甲基蓝有利于孪晶组织的图形填充。但是，高浓度的亚甲基蓝会使生物中毒，严重则会导致生物死亡。因此，应严格控制亚甲基蓝的使用浓度并按相关法规进行废液处理。

更为重要地, 材料高的强度与柱状晶内部高密度的孪晶组织是分不开的。Li 等^[7]曾研究孪晶占比与拉伸强度之间的关系, 与普通晶界相比, 纳米孪晶具有极低的界面能, 可以有效地阻止位错的运动, 使薄膜拥有较高的强度^[26]。结合镀层微观结构演变来看, 添加 2 mg/L 亚甲基蓝样品柱状晶自底到顶生长, 且柱状晶内部含有高密度的孪晶结构, 故强度和延伸率最高。而当亚甲基蓝浓度增加时, 孪晶组织逐渐消失, 强度及延伸率也随之下降。可见, 亚甲基蓝添加的浓度直接影响其微观结构, 又作用于材料的力学性能。

6 结 论

本文报导了直流电沉积纳米孪晶铜中亚甲基蓝添加剂的作用。首先, 在镀层平整性方面, 随着亚甲基蓝浓度的增加(1~20 mg/L), 铜薄膜沉积受到抑制作用, 镀层表面更为平滑, 同时镀层生长速率随之缓慢下降。其次, 在微观形貌方面, 随着亚甲基蓝浓度的增加, 柱状晶垂直生长的特性不再明显, 在柱状晶体的晶界之间形成细颗粒, 晶粒逐渐细化, 孪晶密度也有不同程度的下降, 对应的拉伸强度大体呈下降趋势。当亚甲基蓝添加量为 2 mg/L 时, 其微观组织由柱状晶构成, 柱状晶内部孪晶密度较高。随后, 使用了热动态机械仪对不同浓度的亚甲基蓝镀层的力学性能进行测试, 发现 2 mg/L 样品的强度和延伸率最高, 分别为 194 MPa 和 2.65 %。最后, 使用数字式显微硬度计测试表面维氏硬度, 可达到 1.6 GPa。综上, 亚甲基蓝的添加浓度对镀层组织的微观形貌有着重要影响, 而微观形貌的改变又进一步影响了力学性能。本文工作阐明了亚甲基蓝的浓度对纳米孪晶铜镀层微观形貌以及力学性能之间的影响, 对进一步研究纳米孪晶铜材料的应用具有较强的指导意义。

参 考 文 献

- [1] 金磊, 杨家强, 杨防祖, 等. 芯片铜互连研究及进展 [J]. 电化学, 2020, 26(4): 521-530.
Jin L, Yang JQ, Yang FZ, et al. Research progresses of copper interconnection in chips [J]. Journal of Electrochemistry, 2020, 26(4): 521-530.
- [2] 卢柯. 纳米孪晶纯铜的强度和导电性研究 [J]. 中国科学院院刊, 2004(5): 352-354.
Lu K. A study on ultrahigh strength and high electrical conductivity in copper [J]. Bulletin of the Chinese Academy of Sciences, 2004(5): 352-354.
- [3] 申勇峰, 卢磊, 陈先华, 等. 纳米孪晶纯铜的强度和导电性 [J]. 物理, 2005(5): 344-347.
Shen YF, Lu L, Chen XH, et al. Ultrahigh strength and high electrical conductivity of copper with nanometer sized twins [J]. Physics, 2005(5): 344-347.
- [4] Liu TC, Liu CM, Huang YS, et al. Eliminate Kirkendall voids in solder reactions on nanotwinned copper [J]. Scripta Materialia, 2013, 68(5): 241-244.
- [5] 温淑敏, 王博林, 赵春旺, 等. 直流电解沉积纳米孪晶铜的微观结构与硬度研究 [J]. 热加工工艺, 2017, 46(12): 107-109.
Wen SM, Wang BL, Zhao CW, et al. Study on microstructure and hardness of direct-current electrodeposited nanotwinned Cu [J]. Hot Working Technology, 2017, 46(12): 107-109.
- [6] Huang J, Gao LY, Liu ZQ. The electrochemical behavior of leveler JGB during electroplating of nanotwinned copper [C] // 2020 21st International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT), 2020: 1-4.
- [7] Li ZG, Gao LY, Liu ZQ. The effect of transition layer on the strength of nanotwinned copper film by DC electrodeposition [C] // 2020 21st International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT), 2020: 1-3.
- [8] Sun FL, Liu ZQ, Li CF, et al. Bottom-up electrodeposition of large-scale nanotwinned copper within 3D through silicon via [J]. Materials, 2018, 11(2): 319.
- [9] 于永民, 孙斌. 脉冲电镀应用现状及对策分析 [J]. 表面技术, 2006, 35(3): 82-84.
Yu YM, Sun B. Application situation and strategy of the pulse electroplating [J]. Surface Technology,

- 2006, 35(3): 82-84.
- [10] Jia FL, Wei KX, Wei W, et al. Effect of sodium dodecyl sulfate on mechanical properties and electrical conductivity of nanotwinned copper [J]. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2020, 29(5): 897-904.
- [11] 金帅, 程钊, 潘庆松, 等. 添加剂浓度对直流电解沉积纳米孪晶 Cu 微观结构的影响 [J]. *金属学报*, 2016, 52(8): 973-979.
Jin S, Cheng Z, Pan QS, et al. Effect of electrolyte additive concentration on microstructure of direct-current electrodeposited nanotwinned Cu [J]. *Acta Metallurgica Sinica*, 2016, 52(8): 973-979.
- [12] 王海振, 胡旭日. 酸性镀铜添加剂对生产锂离子电池用双面光电解铜箔的影响 [J]. *电镀与涂饰*, 2019, 38(8): 335-337.
Wang HZ, Hu XR. Effects of additives for acid copper plating on electrolytic copper foils being bright on both sides for fabrication of lithium-ion batteries [J]. *Electroplating and Finishing*, 2019, 38(8): 335-337.
- [13] Li SJ, Zhu QS, Zheng BD, et al. Nano-scale twinned Cu with ultrahigh strength prepared by direct current electrodeposition [J]. *Materials Science & Engineering A*, 2019, 758: 1-6.
- [14] 丁辛城, 彭代明, 陈梓侠, 等. 新型整平剂 TS-L 对铜电沉积的影响 [J]. *电镀与涂饰*, 2016, 35(11): 556-559.
Ding XC, Peng DM, Chen ZX, et al. Effect of novel leveling agent TS-L on electrodeposition of copper [J]. *Electroplating and Finishing*, 2016, 35(11): 556-559.
- [15] Zhu HP, Zhu QS, Zhang X, et al. Microvia filling by copper electroplating using a modified safranin T as a leveler [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(9): D645-D651.
- [16] Chang C, Lu XB, Lei ZW, et al. 2-Mercaptopyridine as a new leveler for bottom-up filling of micro-vias in copper electroplating [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 208: 33-38.
- [17] Dow WP, Li CC, Su YC, et al. Microvia filling by copper electroplating using diazine black as a leveler [J]. *Electrochimica Acta*, 2009, 54(24): 5894-5901.
- [18] Li YL, Wang W, Li YB. 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.
- [19] Wang C, Zhang JQ, Yang PX, 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.
- [20] Tang J, Zhu QS, 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.
- [21] Sun FL, Gao LY, Liu ZQ, et al. Electrodeposition and growth mechanism of preferentially orientated nanotwinned Cu on silicon wafer substrate [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2018, 34(10): 1885-1890.
- [22] 周泰. 微电子封装技术的发展趋势研究 [J]. *现代信息科技*, 2018, 2(8): 52-53.
Zhou T. Research on the development trend of microelectronic packaging technology [J]. *Modern Information Technology*, 2018, 2(8): 52-53.
- [23] 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.
- [24] 杨卫军, 张静余, 严敏鸣. 亚甲基蓝检测方法及代谢动力学研究进展 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2018, 9(10): 2419-2425.
Yang WJ, Zhang JY, Yan MM. Advances in the detection methods and metabolic kinetics of methylene blue [J]. *Journal of Food Safety and Quality*, 2018, 9(10): 2419-2425.
- [25] 李锋, 李长鸣, 吕畅, 等. g-C₃N₄ 纳米片的合成及可见光催化降解亚甲基蓝 [J]. *沈阳大学学报(自然科学版)*, 2018, 30(4): 263-267.
Li F, Li CM, Lv C, et al. Synthesis of g-C₃N₄ nanosheets and applications in photocatalytic degradation of methylene blue under visible light irradiation [J]. *Journal of Shenyang University (Natural Science)*, 2018, 30(4): 263-267.
- [26] Zhang BB, Yan FK, Zhao MJ, et al. Combined strengthening from nanotwins and nanoprecipitates in an iron-based superalloy [J]. *Acta Materialia*, 2018, 151: 310-320.