

# 利用EBSD分析通孔填充之各階段的電鍍銅微結構：蝴蝶沉積模式

## EBSD Analysis on Butterfly Deposition Mode Microstructures of Electrolytic Cu Deposition in the Through Hole (TH) Filling Process

陳昶志<sup>1</sup> ■ 呂名凱<sup>1</sup> ■ 謝宛蓁<sup>1</sup> ■ 許令煌<sup>1</sup> ■ 何政恩<sup>2</sup>

C.C. Chen, M.K. Lu, W.Z. Hsieh, L.H. Hsu, C.E. Ho

本研究旨在探討電鍍槽之循環槽液噴流速度對電鍍銅微結構的影響。研究發現改變噴流速度將使通孔 (through hole) 內電鍍銅沉積模式從狗骨頭 (40 l/min)<sup>(1)</sup> 轉為蝴蝶沉積模式 (70 l/min)<sup>(2)</sup>。電鍍銅的沉積過程大致可分三個時期：(1) 沉積初期 ( $t=30-40$  min)，電鍍銅係以共構方式沉積；(2) 快速沉積期 ( $t=40-55$  min)，孔內形成一類似蝴蝶翅膀的生長形態；(3) 沉積末期 ( $t=55-110$  min)，電鍍銅將轉為以面銅方向 (RD) 進行沉積。電子背向散射繞射 (EBSD) 分析結果發現，電鍍初期及快速沉積期，銅主要以  $[111]\parallel\text{TD}$  取向進行沉積。電鍍末期，銅則轉以  $[111]\parallel\text{RD}$  取向為主。本研究建立蝴蝶沉積模式下 (高噴流速度)，電鍍銅微結構演變與相關晶體訊息。此一知識將可作為電子工業之金屬化填孔製程再精進的重要依據。

**關鍵詞：**蝴蝶沉積、通孔、電鍍銅、晶體取向、電子背向散射繞射 (EBSD)

We investigated the effect of electrolyte circulation flow rate on the electrolytic Cu microstructure in a TH structure using optical microscopy (OM), field-emission scanning electron microscopy (FE-SEM) and electron backscatter diffraction (EBSD). Results showed that the morphology of the Cu fillings in the TH structure changed from a "dogbonding" to a "butterfly" deposition mode when the electrolyte circulation flow rate was increased from 40 l/min to 70 l/min. In the butterfly deposition mode, the Cu TH filling proceeded through three distinct regimes relative to the plating time ( $t$ ): (1) the conformal deposition regime ( $t = 30-40$  min); (2) fast deposition regime ( $t = 40-55$  min), and (3) final deposition regime ( $t = 55-110$  min). The EBSD analyses showed that the Cu grains were predominantly oriented with  $[111]\parallel\text{TD}$  (TD: transverse direction) in the conformal and fast deposition regimes; however, the  $[111]\parallel\text{RD}$  (RD: rolling direction) orientation became dominant in the final deposition regime. A large number of high angle grain boundaries (HAGBs) with strong coincidence site lattices (CSLs) existed at  $\Sigma 3$  ( $60^\circ$  rotation at  $\langle 111 \rangle$ ) and  $\Sigma 9$  ( $38.9^\circ$  rotation at  $\langle 101 \rangle$ ) in the Cu fillings. The microstructural/crystallographic evolutions of the butterfly and dogbonding deposition modes were compared.

**Key words:** Through hole (TH); Electrolytic Cu; Butterfly deposition mode; Orientation; EBSD

### 一、前言

為了滿足電子工業對元件更快速及小封裝體積的追求，三維積體電路 (three-dimensional integrated circuit, 3D IC) 和多層印刷電路板 (printed circuit board, PCB) 上之高密度互連 (high density interconnection, HDI) 技術在近年來受到高度關注<sup>(3)</sup>。使用電鍍銅來填充通孔 (through

元智大學化學工程與材料科學學系 (所) <sup>1</sup>研究生 <sup>2</sup>副教授

<sup>1</sup>Master student, <sup>2</sup>Associate professor of Department of Chemical Engineering & Materials Science, Yuan Ze University

hole filling)，以形成貫穿各導線層的垂直線路即是其中的關鍵步驟。其中電鍍銅的微結構特徵決定了電鍍銅填孔的信賴度<sup>(4)</sup>。因此在通孔填充技術中，有關電鍍銅的微結構/晶體特徵將是亟需被建立的。

為了提高電鍍銅的品質，電鍍槽中經常會安裝噴管組系統以增加電鍍液的均勻性<sup>(5,6)</sup>。根據文獻，不同的噴流速度 (jet flow rate) 會使電鍍銅的生長形態發生轉變<sup>(7)</sup>。這是因為強烈對流會影響整平劑 (leveler) 的覆蓋率<sup>(7)</sup>。一般而言，整平劑會優先選擇吸附在質傳較強的高曲率區域，例如孔口部位<sup>(7)</sup>。此時在整平劑的作用下，孔口電鍍銅的沉積速率將會大幅降低<sup>(5,6)</sup>。過去已有許多鍍銅填孔的相關研究，然而不同噴流速度對電鍍銅的微結構/晶體特徵的影響卻鮮少被報導。本研究使用場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM) 搭配電子背向散射繞射 (electron backscatter diffraction, EBSD) 系統以分析在高噴流下 (此時銅將以蝴蝶沉積模式進行沉積<sup>(8)</sup>)，電鍍銅之晶體取向及晶界等微結構，並研究上述微結構特徵隨電鍍時間演進的影響。

## 二、實驗方法

本研究所使用的電解液組成是  $\text{CuSO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{Cl}^-$ 、TF II-A (運載劑和整平劑)、和 TF II-B (光澤劑)，如表 1 所示。電解液組成及實驗流程大致與文獻<sup>(1)</sup>相仿。實驗流程為在 BT (bismaleimide triazine) 樹脂上壓合約 10  $\mu\text{m}$  的銅膜，再利用機械鑽孔 (mechanical drill) 技術鑽出大小約 110  $\mu\text{m}$  (直徑)  $\times$  100  $\mu\text{m}$  (高度) 的圓通孔，如圖 1a 所示。在鍍銅填孔前，使用化學沉積法於通孔孔壁上預先沉積一層約 1  $\mu\text{m}$  厚的化學銅，接著採用直流電方式電鍍銅以完成通孔填充。與文獻<sup>(1)</sup>不同處在於本研究採用不同噴流流速，噴流量從 40 l/min 轉變為 70 l/min。電鍍時間 ( $t$ ) 分別為 30 min、40 min、55 min、65 min、85 min、及 110 min。

電鍍完成後，將不同時間下的電鍍銅填孔進行鑲埋及橫截面拋光之金相處理。接著使用場發射掃描式電子顯微鏡 (FE-SEM; type: JEOL 7001F) 對樣品進行觀察。並利用 EBSD 對銅晶體結構特徵，如晶界 (grain boundary)、雙晶結構 (twin structure)、以及晶體取向 (crystallographic orientation) 等進行分析。電子顯微鏡的操作電壓設在 15 千伏 (keV)、掃描步長則固定為 0.5  $\mu\text{m}$ 。EBSD 的數據分析係藉由 TSL-OIM (version 6.0) 分析軟體，由樣品的橫向 (transverse direction, TD)、軋向 (rolling direction, RD)、及法向 (normal direction, ND) 進行分析，如圖 1b 所示。

表 1 電鍍銅溶液之成份與濃度。

| 化學成份                    | 濃度        |
|-------------------------|-----------|
| $\text{CuSO}_4$         | 240 g/l   |
| $\text{H}_2\text{SO}_4$ | 12.1 g/l  |
| $\text{Cl}^-$           | 40.8 ppm  |
| TF II-A 運載劑 + 整平劑       | 12.5 ml/l |
| TF II-B 光澤劑             | 2.8 ml/l  |

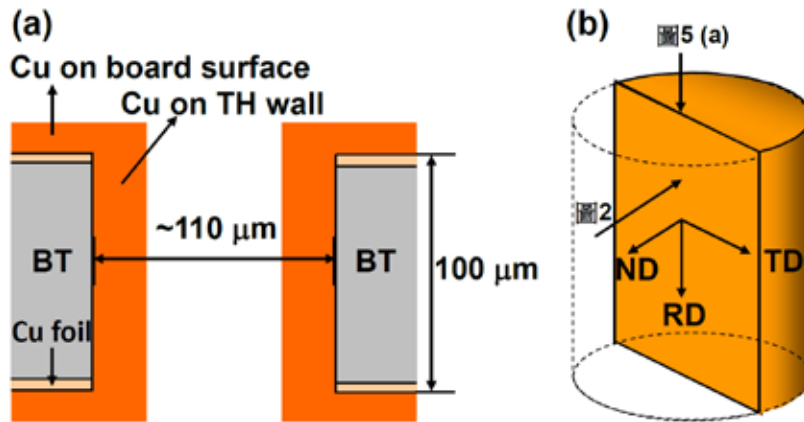


圖1 (a)電鍍銅通孔填充實驗流程圖；(b)樣品橫截面與EBSD分析之法向(ND)、軋向(RD)、橫向(TD)的相對位置。

### 三、結果與討論

研究發現當噴流速度從 40 l/min 增大為 70 l/min 時，電鍍銅的生長形態將從狗骨頭轉換為蝴蝶沉積模式，如圖 2 所示。為了進一步瞭解狗骨頭與蝴蝶沉積模式於沉積速率上的差異，以下特將兩種模式之面銅與孔銅厚度隨電鍍時間的變化情形繪製於圖 3。依照不同的沉積速率，蝴蝶沉積模式亦可大致分成三個不同的沉積階段：(1) 沉積初期 ( $t=30-40$  min)，此時電鍍銅係以共構 (conformal) 方式沉積；(2) 快速沉積期 ( $t=40-55$  min)，此時通孔中心區域之電鍍銅，逐漸連接形成類似蝴蝶翅膀的生長形態；(3) 沉積末期 ( $t=55-110$  min)，中心孔銅將向 RD 方向生長，直至通孔完全填滿。

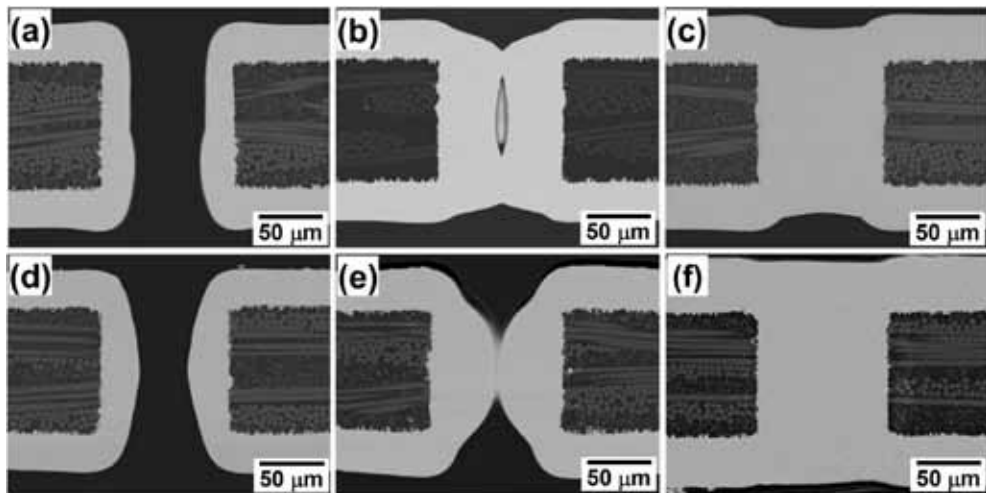


圖2 (a)-(c)在不同電鍍時間下，狗骨頭沉積模式的電鍍銅填孔情形：(a) 74 min；(b) 80 min；(c) 100 min；(d)-(f)在不同電鍍時間下，蝴蝶沉積模式的電鍍銅填孔情形：(d) 40 min；(e) 65 min；(f) 110 min。圖2(a)-(c)引用自文獻<sup>(9)</sup>。

如圖 3 所示，兩種沉積模式之面銅皆隨時間呈線性增厚（約  $0.3 \mu\text{m}/\text{min}$ ），符合法拉第第一定律。相較之下，孔銅因為電鍍液添加劑（例如：整平劑）的作用，其沉積速率在不同時間下則有顯著差異<sup>(1,2,5,6)</sup>。蝴蝶沉積模式的電鍍銅在沉積初期（ $t=30\text{-}40 \text{ min}$ ），沉積速率約為  $0.5 \mu\text{m}/\text{min}$ ；在快速沉積期（ $t=40\text{-}55 \text{ min}$ ），該速率大幅上升至約  $1.6 \mu\text{m}/\text{min}$ ；沉積末期（ $t=55\text{-}110 \text{ min}$ ），速率又降回約  $0.5 \mu\text{m}/\text{min}$ 。有趣的是，蝴蝶沉積模式（ $t=40\text{-}55 \text{ min}$ ）的快速沉積期時間明顯比狗骨頭沉積模式的快速沉積期（ $t=74\text{-}80 \text{ min}$ ）<sup>(1)</sup>還要提早許多。此差異推測是因較高的噴流速度（ $70 \text{ l}/\text{min}$ ）造成電鍍液置換性較高，進而加速孔內銅的沉積所致。此外，蝴蝶沉積模式的孔銅厚度成長有一段沉積速率明顯較緩慢（ $t=55\text{-}65 \text{ min}$ ），如圖 3 所示。這是因為在通孔之幾何限制下導致電鍍液在通孔中心流通不易所致，進而造成填孔速度下降。當電鍍銅在孔中心點處連接後，其沉積行為將可視為盲孔之填充機制<sup>(5,6)</sup>。Moffat 等人所提出的 CEAC（curvature enhanced accelerator coverage）機制指出，加速劑（或光澤劑）在盲孔底部會有濃度累積的現象<sup>(10,11)</sup>。這將使底部的電鍍銅沉積速率較表面快，進而完成整平之填充外觀（如圖 2f）。

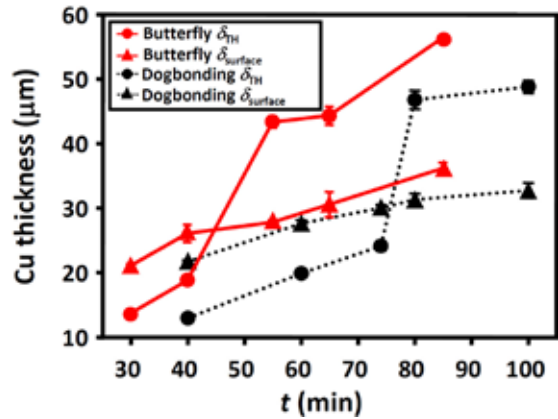


圖 3 蝴蝶(紅)及狗骨頭沉積模式(黑)之面銅厚度 ( $\delta_{\text{surface}}$ )及孔銅厚度( $\delta_{\text{TH}}$ )對電鍍時間( $t$ )的變化情形。本圖引用自文獻<sup>(2)</sup>。

為了進一步探討電鍍銅在不同時期的晶體微結構特徵，本研究特使用 EBSD 對  $85 \text{ min}$  的樣品進行分析。圖 4a 是在  $t=85 \text{ min}$ ，電鍍銅的晶體取向圖（orientation map）（分析方向為 TD）。其中，A 區對應的是電鍍銅的沉積初期，B 區是快速沉積期，而 C 區則是接近沉積末期。另外，紅色區域表示該處的銅係呈  $\langle 001 \rangle$  方向，藍色區域表示銅  $\langle 111 \rangle$  方向，綠色區域則表示銅  $\langle 101 \rangle$  方向。不同顏色則代表晶粒取向的不同。如圖 4a 所示，A、B 兩區以藍色及綠色區塊居多，這也表示電鍍銅係以  $\langle 111 \rangle$  及  $\langle 101 \rangle$  為主要擇優取向（分析方向為 TD）。圖 4c-d 是 A、B 兩區在尤拉角（Euler angle,  $\Psi_2$ ）為  $45^\circ$  的取向分佈函數（orientation distribution function, ODF）（分析方向為 TD）。如圖 4c-d 所示，A 區有  $(111)[\bar{1} \ 2 \ 3]$  (orientation density:  $\sim 3.1$ ) 及  $(110)[1 \ \bar{1} \ 1]$  (orientation density:  $\sim 4.2$ ) 兩個主要纖構（texture）。B 區則以  $(111)[\bar{1} \ 2 \ \bar{1}]$  (orientation density:  $\sim 2.3$ ) 為主要纖構。綜合上述資訊，判定 A、B 兩區皆以  $[111] \parallel \text{TD}$  為主要的擇優取向。然而，C 區的顏色卻呈現較隨機之分佈情形，這代表該區電鍍銅並沒有明顯的擇優取向。我們推測會造成此現象是因蝴蝶沉積模式的電鍍銅在孔內的沉積速率較快。在通孔中心點已經接觸的狀況下，其後的電鍍銅生長方向將從橫向（TD）轉為縱向（RD）沉積，故 C 區較為混亂。

為瞭解電鍍銅在沉積末期的擇優取向，本研究將樣品分析方向轉為 RD，並將分析區域改為 D 區。由圖 4b 顯示，D 區主要顏色並不明顯，不易看出擇優情形。故以下使用尤拉角  $45^\circ$  之 ODF 針對此區塊作進一步的分析。如圖 4e 所示，D 區的主要纖構為  $(111)[1 \ \bar{4} \ 3]$  (orientation

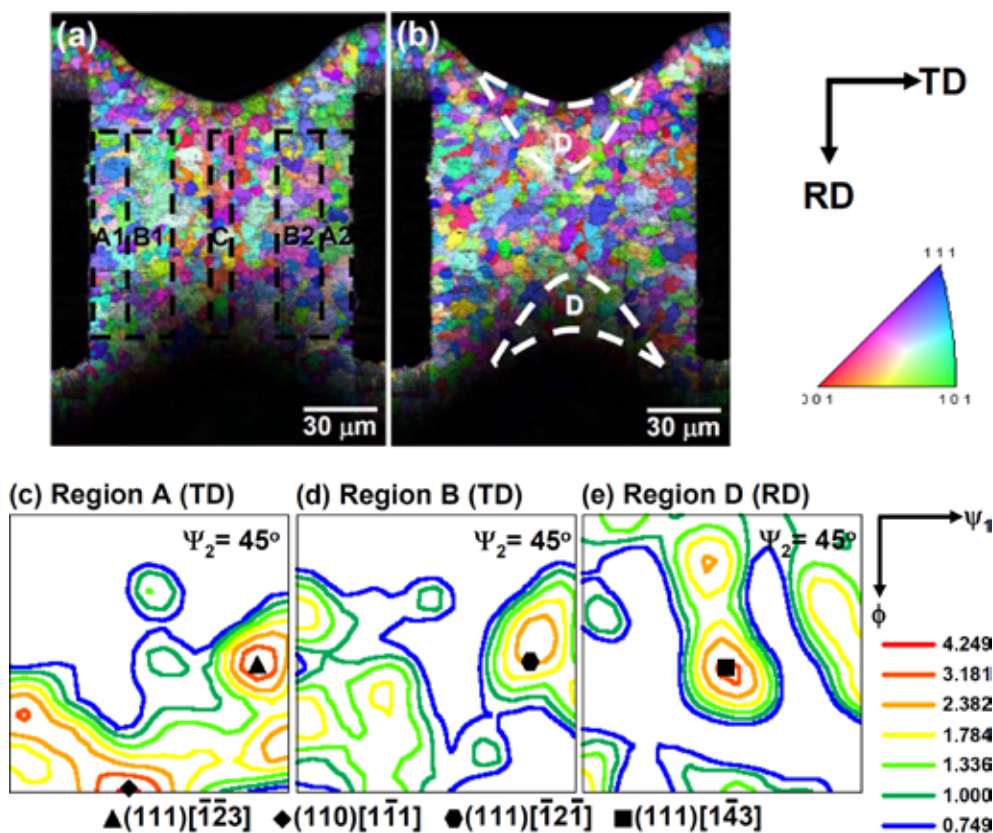


圖4 (a)在 $t=85$  min，電鍍銅的取向圖(orientation map) (分析方向為TD)；(b)在 $t=85$  min，電鍍銅的取向圖(orientation map, OM) (分析方向為RD)；(c)-(d) A及B區在尤拉角(Euler angle,  $\Psi_2$ )為 $45^\circ$ 時的取向分佈函數(ODF) (分析方向為TD)；(e) D區在 $\Psi_2=45^\circ$ 時的取向分佈函數(分析方向為RD)。圖4 (a)及(b)引用自文獻<sup>(2)</sup>。

density:  $\sim 3.1$ ) (分析方向為RD)。為了確認此一現象的正確性，本研究特將孔銅完全填平，並從通孔上方直接進行分析<sup>(2)</sup> (未經任何金相拋光處理步驟)，如圖 5a ( $t=110$  min)。圖 5b 為對應圖 5a 之電鍍銅的晶體取向圖 (分析方向為RD)；圖 5c 為反極圖 (inverse pole figure, IPF)；圖 5d 為 (111) 極圖 (pole figure, PF)。如圖 5b 所示，取向以藍色為主，代表該區電鍍銅係以  $\langle 111 \rangle$  為主要的擇優取向。從反極圖 (圖 5c) 及極圖 (圖 5d) 結果亦顯示  $[111] \parallel \text{RD}$  有較高比例。此結果與圖 4e 相互呼應。

EBSD 結果顯示，沉積初期與快速沉積期皆以  $[111] \parallel \text{TD}$  為主要的擇優取向。有趣的是，在沉積末期，電鍍銅的擇優取向從 TD 轉為 RD 生長沉積。這樣的方向轉變是通孔之幾何限制所導致 (圖 2e-f)。這項結果與狗骨頭沉積模式各階段都以  $[111] \parallel \text{TD}$  為擇優取向有所不同<sup>(1)</sup>。一般來說晶體在結晶過程中，原子傾向由最密堆積面 (closest packed plane) 開始進行堆疊生長。而  $\{111\}$  對於銅原子有著最低的表面能<sup>(12)</sup>，因此為銅沉積的理想取向，例如本研究之  $[111] \parallel \text{TD}$  及  $[111] \parallel \text{RD}$ 。

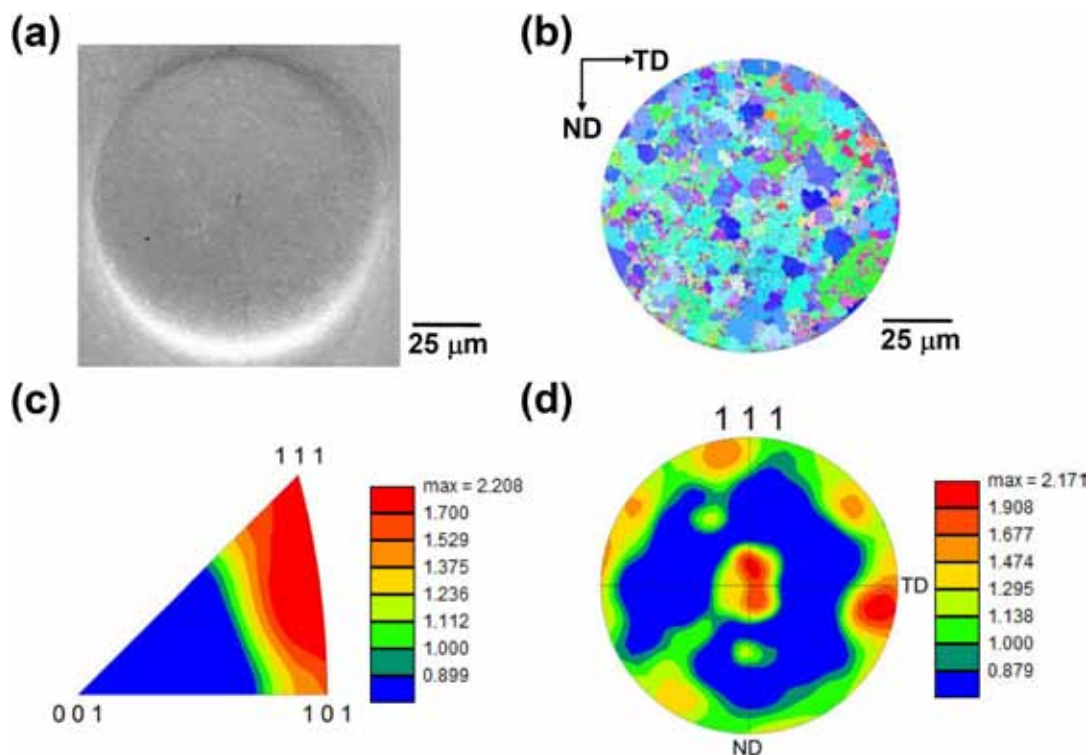


圖5 (a)在 $t = 110$  min，從上方俯瞰通孔開口之填孔情形；(b) EBSD晶體取向圖(分析方向為RD)；對應圖(b)之反極圖(c)及(111)極圖(d)。本圖引用自文獻<sup>(2)</sup>。

圖 6a 是電鍍銅在 A、B、及 D 三區的晶界比例分佈情形<sup>(2)</sup>。其中，紅色線代表兩相鄰晶粒取向差( $\theta$ )小於 $15^\circ$ 的晶界，該晶界亦稱之為小角度晶界(low angle grain boundary, LAGB)。黑色線代表取向差大於 $15^\circ$ 的晶界，該晶界則稱之為大角度晶界(high angle grain boundary, HAGB)。藍色線代表取向差等於 $60^\circ$ 的晶界，且以 $\langle 111 \rangle$ 為旋轉軸的雙晶界(twin boundary, TB)(誤差在 $5^\circ$ 內)。如圖 6a 所示，銅晶粒取向差大致可被歸類為 HAGB(>85%)，其中含有高比例的雙晶結構。有趣的是，電鍍銅在各沉積期的 LAGB、HAGB、和 TB 比例大致相同，代表晶界分佈與電鍍時間無關。此一結果與狗骨頭沉積模式類似<sup>(2)</sup>。根據文獻，高比例的 HAGB 能有效阻止滑移變形<sup>(13)</sup>，使產品有良好的機械性質。

圖 6b 是晶粒於 A、B、和 D 區的取向差分佈圖。柱狀圖表示銅晶粒間的相關取向(correlated)分佈，而曲線則表示非相關取向(uncorrelated)分佈。在相關取向分佈中，主峰值位於 $60^\circ$ 和 $40^\circ$ 附近，而非相關取向的峰值約在 $45^\circ$ 。此一結果與狗骨頭沉積模式相似<sup>(1)</sup>，顯示電鍍銅的晶界並不是隨機分佈，而是存在著一定數量的特殊晶界，無論噴流流速為何。特殊晶界一般可用重合位置點陣晶界(coincident site lattice, CSL)來加以分析。圖 6c 呈現電鍍銅的 CSL 分佈情況。分析結果顯示，無論 A、B、或 D 區，CSL 都以 $\Sigma 3$ (以 $\langle 111 \rangle$ 為旋轉軸轉 $60^\circ$ )比例最高， $\Sigma 9$ (以 $\langle 101 \rangle$ 為旋轉軸轉 $38.9^\circ$ )比例次之。此結果顯示，TB 占其晶界比例甚高，與圖 6a 一致。

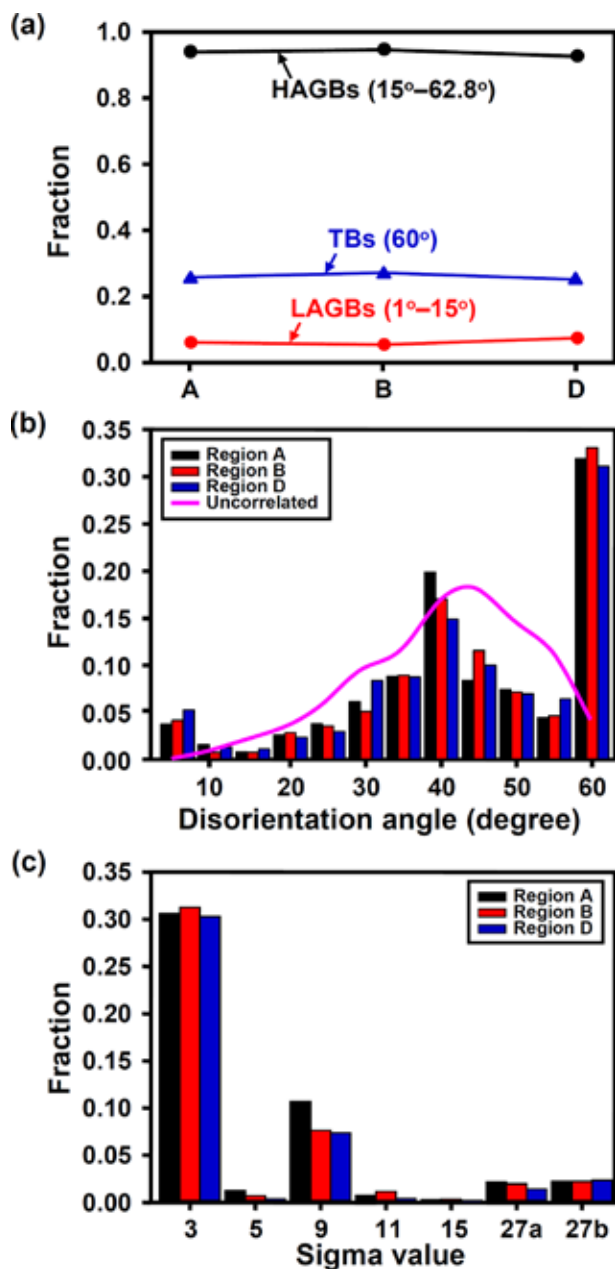


圖6 A、B、及D區的(a)晶界分佈；(b)取向差分佈；(c)重合位置點陣晶界(coincident site lattice, CSL)。本圖引用自文獻<sup>(2)</sup>。

積期，銅主要係以  $[111]\parallel TD$  生長取向來進行沉積。在沉積末期，銅則轉以  $[111]\parallel RD$  生長取向為主。電鍍銅的生長取向從  $[111]\parallel TD$  轉為  $[111]\parallel RD$  的現象與狗骨頭沉積模式顯然不同，這印證了噴流改變銅的沉積模式進而影響其生長取向。另外，重合位置點陣 (coincident site lattice, CSL) 分析則顯示，高角度晶界占有很大的比例 (>85%)。其中尤以  $\Sigma 3$  (以  $\langle 111 \rangle$  為旋轉軸轉

根據Nemoto等人的研究指出<sup>(14)</sup>，電鍍過程中 $\Sigma 3$ 的生成，主要是因為雜質（例如硫）在晶界上的堆積而造成堆疊錯位能 (stacking fault energy) 下降所致。此高比例的 $\Sigma 3$ 和 $\Sigma 9$ 正顯示銅晶粒在結晶過程中傾向降低晶界能的方式進行生長。根據文獻<sup>(1)</sup>，狗骨頭沉積模式 (~40 l/min) 所產生的 $\Sigma 3$  (~50%) 及 $\Sigma 9$  (~7%) 比例比蝴蝶沉積模式 (~70 l/min) 還要來的高。由此一結果得知，噴流的改變確會影響電鍍銅的生長形態及微結構特徵。而噴流以外的其它重要電鍍參數（例如：電流密度或電鍍液組成）會否對電鍍銅微結構造成影響，為日後值得被進一步探討的課題。

## 四、結 論

本研究使用FE-SEM和EBSD分析電鍍銅的形態演變和微結構特徵，包括晶界、雙晶結構、晶體取向、以及纖構等。研究確認噴流速度是影響電鍍銅從狗骨頭沉積模式 (~40 l/min) 轉為蝴蝶沉積模式 (~70 l/min) 的重要因子。其中電鍍銅的生長形態大致可分成三個時期：(1) 沉積初期 ( $t=30-40$  min)，電鍍銅係以共構方式沉積；(2) 快速沉積期 ( $t=40-55$  min)，通孔中間逐漸形成一個類似蝴蝶翅膀的生長形態；(3) 沉積末期 ( $t=55-110$  min)，電鍍銅將轉為以面銅方向 (RD) 進行沉積。EBSD分析結果顯示，在沉積初期及快速沉

60°) 和  $\Sigma 9$  (以  $\langle 101 \rangle$  為旋轉軸轉 38.9°) 為主要特殊晶界，且其晶界比例與電鍍時間無關。此一晶界分佈情形與狗骨頭沉積模式相同，然蝴蝶沉積模式之 HAGB 及 TB (或  $\Sigma 3$ ) 晶界比例要高很多。本研究建立高噴流下 (~70 l/min)，電鍍銅的生長形態、晶體特徵等重要訊息。此一寶貴資訊將可作為電子工業未來所需之電鍍銅填孔製程良率提升的參考依據。

## 五、致 謝

本研究承蒙國科會計畫 (NSC100-2221-E-155-018-MY3 and NSC103-2622-E-155-001) 支持。

## 六、參考文獻

- (1) Ho, C.E., Liao, C.W., Pan, C.X., Chen, H.J., Kuo, J.C., Chen D. (2013) Electron backscatter diffraction analysis on the microstructures of electrolytic Cu deposition in the through hole filling process. *Thin Solid Films*, vol. 544, pp. 412-418.
- (2) Ho, C.E., Hsieh, W.Z., Lu, M.K., Chen, C.C., Hsu L.H. Electron backscatter diffraction analysis on the microstructures of electrolytic Cu deposition in the through hole filling process: butterfly deposition mode. *Surf. Coat. Tech.*, doi: 10.1016/j.surfcoat.2014.01.062.
- (3) Hsiao, H.Y., Liu, C.M., Lin, H.W., Liu, T.C., Lu, C.L., Huang, Y.S., Chen, C., Tu, K.N. (2012) Unidirectional growth of microbumps on (111)-oriented and nanotwinned copper. *Science*, vol. 336, pp. 1007-1010.
- (4) Kadota, H., Kanno, R., Ito, M., Onuki, J. (2011) Texture and grain size investigation in the copper plated through-silicon via for three-dimensional chip stacking using electron backscattering diffraction. *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 14, pp. D48-D51.
- (5) Lefebvre, M., Barstad, L., Gomez, L. (2010) Copper electroplating for HDI and IC substrate through hole fill. *Proceeding of the 5<sup>th</sup> International Microsystems, Packaging, Assembly, and Circuits Technology Conference (IMPACT, 2010)*, Taipei, Taiwan, pp. 1-4.
- (6) Najjar, E., Barstad, L., Nagarajan, J., Lin, M., Rzeznik, M., Lefebvre M. (2012) Electroplating through holes with different geometry-a novel and high productivity process for through hole fill plating. *Proceeding of the 7<sup>th</sup> International Microsystems, Packaging, Assembly and Circuits Technology Conference (IMPACT, 2012)*, Taipei, Taiwan, pp. 255-258.
- (7) Dow, W.P., Huang, H.S., Yen, M.Y., Huang, H.C. (2005) Influence of convection-dependent adsorption of additives on microvia filling by copper electroplating. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 152, pp. C425-C434.
- (8) Dow, W.P., Chen, H.H., Yen, M.Y., Chen, W.H., Hsu, K.H., Chuang, P.Y., Ishizuka, H., Sakagawa, N., Kimizuka, R. (2008) Through-hole filling by copper electroplating. *J. Electrochem. Soc.*, vol. 155, pp. D750-D757.
- (9) 何政恩、廖成偉、花馨慧、陳宏杰 (2013) 利用 EBSD 分析通孔填充之各階段的電鍍銅微結構。中國鑛冶工程學會會刊，57 卷 2 期，125-130 頁。
- (10) Josell, D., Wheeler, D., Huber, W.H., Moffat, T.P. (2001) Superconformal electrodeposition in submicron features. *Phys. Rev. Lett.*, vol. 87, pp. 016102-1-4.
- (11) Moffat, T.P., Wheeler, D., Huber, W.H., Josell, D. (2001) Superconformal electrodeposition of copper. *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 4, pp. C26-C29.
- (12) Hong, B., Jiang, C.H., Wang, X.J. (2008) Effects of ultrasound on morphology of copper electrodeposited on titanium in aqueous and organic solutions. *Mater. Trans.*, vol. 49, pp. 275-277.
- (13) Zhang, Z.F., Wang, Z.G. (2000) Comparison of fatigue cracking possibility along large- and low-angle grain boundaries. *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 284, pp. 285-291.
- (14) Nemoto, T., Fukino, T., Tsurekawa, S., Gu, X., Teramoto, A., Ohmi, T. (2009) In situ observation of grain growth on electroplated Cu film by electron backscatter diffraction. *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 48, pp. 066507-1-8. \*