



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102597329 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 16

(21) 申请号 201080033647. 4

G25D 7/12(2006. 01)

(22) 申请日 2010. 07. 16

H05K 3/42(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/229, 803 2009. 07. 30 US

(56) 对比文件

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 01. 30

CN 101416292 A, 2009. 04. 22, 权利要求 1-28, 说明书第 3 页第 4 段至第 5 页第 9 段, 第 11 页第 4 段至第 14 页第 1 段, 第 15 页第 2 段, 对比例 1.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2010/060276 2010. 07. 16

CN 1636083 A, 2005. 07. 06, 权利要求 1-27, 说明书第 1 页第 2 段至第 3 页第 2 段, 第 6 页第 7 段至第 8 页第 5 段.

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/012462 EN 2011. 02. 03

GB 602591 A, 1948. 05. 31, 权利要求 1-17, 说明书全文.

(73) 专利权人 巴斯夫欧洲公司

地址 德国路德维希港

US 2005133376 A1, 2005. 06. 23, 说明书第 [0008]-[0057] 段.

(72) 发明人 C·勒格尔-格普费特

R·B·雷特尔 A·哈格 D·迈耶

C·埃姆内特

WO 02103751 A3, 2003. 03. 13, 说明书第 3-12 页.

审查员 刘宏伟

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 刘金辉 林柏楠

(51) Int. Cl.

G25D 3/02(2006. 01)

G25D 3/38(2006. 01)

H01L 21/768(2006. 01)

权利要求书2页 说明书13页 附图5页

(54) 发明名称

包含抑制剂的无空隙亚微米结构填充用金属
电镀组合物

(57) 摘要

本发明提供一种包含至少一种金属离子源和至少一种添加剂的组合物, 所述添加剂可通过使
a) 通过缩合作用衍生自至少一种式 (I) 多元醇
X(OH)_n (I) 的多元醇缩合化合物与 b) 至少一种氧化
烯反应以形成包含聚氧亚烷基侧链的多元醇缩
合物而获得, 其中 n 为 3-6 的整数且 X 为具有 2-10
个碳原子的 m 价直链或支化脂族或脂环族基团,
其可被取代或未被取代。



1. 一种包含至少一种铜离子源和至少一种添加剂的组合物,所述添加剂可通过使 a) 与 b) 反应以形成包含聚氧亚烷基侧链的多元醇缩合物而获得:

a) 通过缩合作用衍生自至少一种式 (I) 多元醇的多元醇缩合化合物:



b) 至少一种氧化烯,

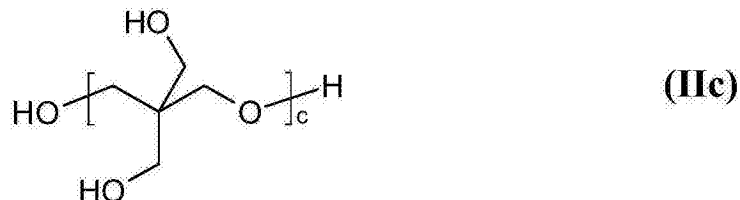
其中 m 为 3-6 的整数且 X 为具有 2-10 个碳原子的 m 价直链或支化脂族基团,其可被取代或未被取代。

2. 如权利要求 1 的组合物,其中所述多元醇缩合物为多元醇的均缩合物或两种或更多种多元醇的共缩合物,其中所述多元醇缩合物含有 2-50 个多元醇单元。

3. 如权利要求 1 的组合物,其中所述多元醇缩合物选自甘油缩合物和季戊四醇缩合物及其混合物。

4. 如权利要求 2 的组合物,其中所述多元醇缩合物选自甘油缩合物和季戊四醇缩合物及其混合物。

5. 如前述权利要求 1-4 中任一项的组合物,其中所述多元醇缩合物选自下式化合物:



其中

Y 为具有 1-10 个碳原子的 n 价直链或支化脂族或脂环族基团,其可被取代或未被取代,

a 为 2-50 的整数,

b 对各聚合物臂 n 而言可相同或不同且为 1-30 的整数,

c 为 2-3 的整数,

n 为 1-6 的整数。

6. 如前述权利要求 1-4 中任一项的组合物,其中所述氧化烯选自氧化乙烯、氧化丙烯和氧化丁烯或其混合物。

7. 如权利要求 5 的组合物,其中所述氧化烯选自氧化乙烯、氧化丙烯和氧化丁烯或其混合物。

8. 如前述权利要求 1-4 中任一项的组合物,其中所述聚氧亚烷基侧链为氧化乙烯与氧化丙烯和 / 或氧化丁烯的共聚物。

9. 如权利要求 6 的组合物,其中所述聚氧亚烷基侧链为氧化乙烯与氧化丙烯和 / 或氧化丁烯的共聚物。

10. 如权利要求 8 的组合物,其中氧化乙烯与其他 C_3 - C_4 氧化烯的共聚物中的氧化乙烯的含量为 10-50 重量%。

11. 如权利要求 9 的组合物,其中氧化乙烯与其他 C_3 - C_4 氧化烯的共聚物中的氧化乙烯的含量为 10-50 重量%。

12. 如权利要求 8 的组合物,其中聚氧亚烷基侧链为至少两种氧化烯的无规共聚物。

13. 如权利要求 9 的组合物,其中聚氧亚烷基侧链为至少两种氧化烯的无规共聚物。

14. 如权利要求 10 的组合物,其中聚氧亚烷基侧链为至少两种氧化烯的无规共聚物。

15. 如权利要求 11 的组合物,其中聚氧亚烷基侧链为至少两种氧化烯的无规共聚物。

16. 如前述权利要求 1-4 中任一项的组合物,其中所述添加剂的分子量 M_w 为 3000-10000g/mol。

17. 如权利要求 8 的组合物,其中所述添加剂的分子量 M_w 为 3000-10000g/mol。

18. 如前述权利要求 1-4 中任一项的组合物,进一步包含一种或多种促进剂。

19. 如权利要求 16 的组合物,进一步包含一种或多种促进剂。

20. 如前述权利要求 1-4 中任一项的组合物,进一步包含一种或多种流平剂。

21. 如权利要求 18 的组合物,进一步包含一种或多种流平剂。

22. 包含如权利要求 1-21 中任一项的组合物,的金属电镀浴在将所述金属沉积至包含孔尺寸为 30 纳米或更小的结构的衬底上的用途。

23. 一种在衬底上沉积金属层的方法,包括:

- a) 使包含如权利要求 1-21 中任一项的组合物,的金属电镀浴与所述衬底接触,和
- b) 对所述衬底施加电流密度达足以在衬底上沉积金属层的时间。

24. 如权利要求 23 的方法,其中所述衬底包含亚微米尺寸结构,并进行沉积以填充微米和 / 或亚微米尺寸结构。

25. 如权利要求 24 的方法,其中所述亚微米尺寸结构具有 1-30nm 的孔尺寸和 / 或 4 或更高的纵横比。

包含抑制剂的无空隙亚微米结构填充用金属电镀组合物

[0001] 通过铜电镀填充小型结构 (feature) 如通孔和沟道是半导体制造方法的必要构成部分。众所周知的是在电镀浴中存在作为添加剂的有机物质对在衬底表面上获得均一金属沉积物以及避免铜线中的缺陷如空隙和接缝可能十分重要。

[0002] 一类添加剂为所谓的抑制剂或抑制试剂。抑制剂用于提供小型结构如通孔或沟道的基本自底而上的填充。结构越小, 添加剂就越复杂以避免空隙和接缝。在文献中, 已描述了多种不同的抑制化合物。最常用的抑制剂类别为聚醚化合物, 如聚二醇类或聚氧化烯如氧化乙烯氧化丙烯共聚物。

[0003] 这类聚醚化合物通过使包含一个或多个羟基的醇引发剂 (如乙二醇或甘油) 与聚氧化烯反应而制备。

[0004] US 2002/0043468 公开了具有位于聚合物主链的支链中的含氧或氮官能团的抑制剂。所述支化抑制剂的分子量通常为约 10,000 或更大。

[0005] US 2004/0217009A1 公开了聚氧化烯无规共聚物抑制剂, 其可为直链或星形的。

[0006] 随着结构如通孔或沟道的孔尺寸分别进一步降低至小于 100 纳米或者甚至小于 50 纳米的尺寸, 用铜填充互连结构变得尤其具有挑战性, 同时由于铜电沉积之前的铜晶种沉积可能表现出非均一性和非保形性, 因此进一步降低了孔尺寸, 尤其孔顶部的尺寸。具有悬于开孔或凸形孔顶部的晶种的孔的填充尤其具有挑战性, 且在结构的侧壁和孔的开口处需要尤其有效地抑制铜生长。

[0007] 图 3 所示的是种有晶种的衬底, 其显示了所述晶种对待填充结构开孔的影响。晶种以位于深灰色结构上的淡灰色层表示。由于存在晶种悬挂随着结构尺寸进一步减小而增多的问题 (如图 3 所示), 因此如果抑制剂不能完全避免侧壁铜生长 (图 2a-2c 中的 2''), 则在靠近开口处的沟道上半部分中存在形成夹断空隙的严重风险。可以看出, 在无晶种层的情况下, 所述开孔缩减至小于一半的宽度, 这分别导致约 18 纳米至 16 纳米的有效孔尺寸。种有晶种的结构为凸形。

[0008] 因此, 本发明的目的是提供一种具有良好超填充 (superfilling) 性质的铜电镀添加剂, 尤其是可使用金属电镀浴 (优选铜电镀浴) 对纳米级和微米级结构提供基本上无空隙且无接缝的填充的抑制剂。本发明的另一目的是提供一种铜电镀添加剂, 其可为凸形结构提供基本上无空隙且无接缝的填充。

[0009] 令人惊讶的是, 现已发现使用聚氧烷基化的多元醇缩合物作为抑制剂显示出优异的超填充性质, 尤其是用于填充具有极小孔尺寸和 / 或高纵横比的结构中时。本发明提供了一类新的高效强抑制剂, 其能解决晶种悬挂问题并且即使在非保形铜晶种的情况下也提供基本上无缺陷的沟道填充。

[0010] 因此, 本发明提供一种包含金属离子源和至少一种聚氧烷基化多元醇缩合物的组合物。

[0011] 本发明提供一种包含至少一种金属离子源和至少一种添加剂的组合物, 所述添加剂可通过使 a) 与 b) 反应以形成包含聚氧亚烷基侧链的多元醇缩合物而获得:

[0012] a) 通过缩合作用衍生自至少一种式 (I) 多元醇的多元醇缩合化合物:

[0013] $X(OH)_m$ (I)

[0014] b) 至少一种氧化烯,

[0015] 其中 m 为 3-6 的整数且 X 为具有 2-10 个碳原子的 m 价直链或支化脂族或脂环族基团,其可被取代或未被取代。

[0016] 本发明的优点在于聚氧烷基化多元醇缩合物在小结构中的抑制能力,其导致异常显著的自底而上填充的铜生长同时完美抑制侧壁铜生长,此二者导致平的生长前沿,并因此提供基本上无缺陷的沟道或通孔填充。本发明的强侧壁铜生长抑制作用可使种有非保形铜晶种的结构基本上无空隙地填充。此外,本发明提供在密集结构区域的相邻结构中总体上均一地自底而上的填充。

[0017] 本发明的抑制剂尤其可用于填充小型结构,尤其是具有 30 纳米或更小孔尺寸的那些。

[0018] 在优选组合物中,所述多元醇缩合物为多元醇的均缩合物或两种或更多种多元醇的共缩合物,所述多元醇缩合物包含 2-50 个,优选 2-30 个,特别优选 2-10 个,最优选 2-5 个多元醇单元。特别优选的组合物为其中所述多元醇缩合物选自甘油缩合物和季戊四醇缩合物的那些。

[0019] 本发明添加剂可通过使多元醇缩合物与氧化烯反应而获得。多元醇在本文中也称为多元醇。

[0020] 所述多元醇缩合物在形式上通过缩合作用(即将至少两个单元链接在一起以形成醚键并脱去水)衍生自多元醇,而不论该多元醇缩合物是否通过缩合作用获得。

[0021] 多元醇缩合物的单体单元为式 (I) 所示的多元醇:

[0022] $X(OH)_m$ (I)

[0023] 其中 m 为 3-6 的整数且 X 为具有 2-10 个碳原子的 m 价直链或支化脂族或脂环族基团。

[0024] 合适的式 (I) 多元醇为脂族多元醇,如甘油、三羟甲基乙烷、三羟甲基丙烷、季戊四醇或山梨糖醇;以及脂环族多元醇如 1,3,5-三羟基环己烷等。

[0025] 所述多元醇缩合物可为均缩合物或共缩合物。

[0026] 在优选实施方案中,所述多元醇缩合物包含甘油单元。

[0027] 优选的多元醇均缩合物为式 (IIa) 所示的甘油缩合物:

[0028]

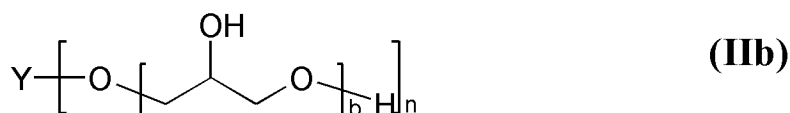


[0029] 例如甘油缩合物 (IIa) 可通过使甘油分子缩合并消去水而合成。甘油的(聚)缩合可通过本领域技术人员原则上已知的方法,在催化量的酸或碱存在下加热甘油并消去水而实施。甘油缩合的合适方法例如公开于 US7,026,363B2 和 WO 2004/108863A1 中。

[0030] 甘油缩合物通常包含 2-约 50 个甘油单元 ($a = 2-50$)。优选包含 2-30 个甘油单元的甘油缩合物。更优选包含 2-10 个甘油单元的甘油缩合物,最优选包含 2-5 个甘油单元的化合物 (IIa)。

[0031] 优选的多元醇均缩合物为式 (IIb) 所示的甘油缩合物:

[0032]



[0033] 其中 n 为 1-6 的整数且 Y 为具有 1-10 个碳原子的 n 价直链或支化脂族或脂环族基团,其可被取代或未被取代。 Y 也可称为“引发剂”。

[0034] b 为 1-30 的整数,其中对各聚合物臂 n 而言 b 可不同。 b 优选为 1-15 的整数。最优选其中 b 为 1-5 的整数的化合物 (IIb)。

[0035] 聚甘油缩合物 (IIb) 也可任选通过聚合碳酸甘油酯或缩水甘油而获得。

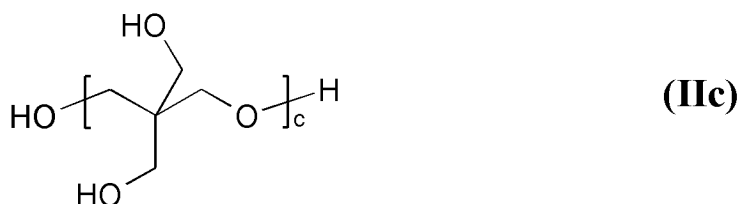
[0036] 聚合反应的合适引发剂为具有一个羟基的组分和/或具有两个羟基的组分和/或多元醇。具有一个羟基的合适组分为脂族醇如甲醇、乙醇、丙醇,以及脂环族醇如环己醇。具有两个羟基的合适组分为脂族二醇,如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、聚亚烷基二醇等。

[0037] 在优选实施方案中, Y 为三羟甲基丙烷,即甘油缩合物 (IIb) 为碳酸甘油酯与三羟甲基丙烷的反应产物。在另一优选实施方案中,聚甘油缩合物 (IIb) 为碳酸甘油酯与季戊四醇聚乙二醇低聚物的反应产物。

[0038] 优选在常规碱性催化剂,例如碱金属氢氧化物,优选氢氧化钾,或碱金属醇盐,例如甲醇钠或叔丁醇钾的存在下进行碳酸甘油酯的聚合。所述反应可以以原则上已知的方法,在大气压于氮气中在 100-250°C 下,优选 120-200°C,更优选 140-180°C 下进行。

[0039] 另一优选的多元醇均缩合物为式 (IIc) 所示的季戊四醇缩合物:

[0040]



[0041] 在一个优选实施方案中,所述多元醇缩合物 (I) 为季戊四醇的二聚体 ($c = 2$) 或三聚体 ($c = 3$)。季戊四醇的二聚体和三聚体可商购获得。合成季戊四醇缩合物的合适方法例如公开于 US 2,441,555 中。

[0042] 优选的多元醇共缩合物为甘油与具有两个羟基的其他醇的共缩合物。具有两个羟基的合适醇为脂族二醇,如乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇;聚亚烷基二醇,如聚乙二醇和聚丙二醇;聚亚烷基二醇共聚物,如聚乙二醇和聚丙二醇共聚物等。这类共聚物可根据用于合成 (IIa) 的程序合成。

[0043] 关于包含甘油的多元醇缩合物的各种合成程序的文献综述参见 W02007049950A2。

[0044] 另一优选的多元醇共缩合物为季戊四醇与上述具有两个羟基的另一组分的缩合物。

[0045] 为获得待用于电镀浴中的最终抑制剂,所述多元醇缩合物必须聚烷氧基化。

[0046] 聚烷氧基化多元醇缩合物为多元醇缩合物与氧化烯的反应产物。烷氧基化多元醇缩合物可通过使存在于所述多元醇缩合物中的 OH 基与氧化烯反应从而形成端聚醚基团而获得。烷氧基化多元醇缩合物本身是已知的。例如,US 7,026,363B2 已描述了用氧化乙烯或氧化丙烯对甘油缩合物进行烷氧化。

[0047] 合适的氧化烯通常可为 C_2-C_{12} 氧化烯或氧化苯乙烯。相应的氧化烯实例包括氧化乙烯、氧化丙烯、1-氧化丁烯、2,3-氧化丁烯、2-甲基-1,2-氧化丙烯（氧化异丁烯）、1-氧化戊烯、2,3-氧化戊烯、2-甲基-1,2-氧化丁烯、3-甲基-1,2-氧化丁烯、2,3-氧化己烯、3,4-氧化己烯、2-甲基-1,2-氧化戊烯、2-乙基-1,2-氧化丁烯、3-甲基-1,2-氧化戊烯、氧化癸烯、4-甲基-1,2-氧化戊烯或氧化苯乙烯。氧化乙烯与氧化烯的共聚物中的氧化乙烯含量优选为 10-90 重量%，更优选为 10-50 重量%，最优选为 25-40 重量%。

[0048] 优选使用选自氧化乙烯、氧化丙烯和氧化丁烯或其组合的氧化烯。

[0049] 更优选聚氧亚烷基侧链为氧化乙烯与氧化丙烯或氧化丁烯或者氧化丙烯与氧化丁烯的共聚物。

[0050] 优选高级氧化烯通常以至多为少量使用，以微调性能。氧化乙烯和 / 或氧化丙烯和 / 或氧化丁烯的用量基于所用的所有氧化烯总量通常为至少 80 重量%，优选至少 90 重量%，最优选 100 重量%。

[0051] 最优选所述氧化烯选自氧化乙烯和氧化丙烯或其混合物。最终产物中的氧亚乙基与氧亚丙基单元的重量比优选为 10 : 90-90 : 10，更优选为 10 : 90-50 : 50，最优选为 25 : 75-40 : 60。

[0052] 当使用两种或更多种不同氧化烯时，所形成的聚氧亚烷基可为无规共聚物、交替共聚物、梯度共聚物或嵌段共聚物。优选无规共聚物。

[0053] 聚烷氧基化多元醇缩合物的分子量 M_w 优选为 500-30000g/mol，更优选为 1000-20000g/mol，更优选为 2000-15000g/mol，甚至更优选为 3000-10000g/mol。最优选分子量为 4000-8000g/mol。

[0054] 平均烷氧基化度基于每分子多元醇缩合物为约 10- 约 500 个，优选约 30- 约 400 个，更优选约 50- 约 300 个，最优选约 60- 约 200 个氧化烯单元。

[0055] 聚氧化烯单元的合成是本领域技术人员所已知的。详尽的细节例如参见 Ullmann' s Encyclopedia of Industrial Chemistry, 第 6 版, Electronic Release 的 "Polyoxyalkylenes"。

[0056] 优选在常规碱性催化剂，例如碱金属氢氧化物，优选氢氧化钾，或者碱金属醇盐，例如甲醇钠或叔丁醇钾的存在下实施烷氧基化。所述烷氧基化可以以原则上已知的方法，在压力反应器中，于 40-250℃，优选 80-200℃，更优选 100-150℃ 下进行。为准确计量添加氧化烯，可取的是在烷氧基化之前测定多元醇缩合物 (II) 的 OH 基值。当多元醇缩合物 (II) 的熔点高于反应温度时，则在烷氧基化反应之前，将所述多元醇缩合物 (II) 悬浮于惰性溶剂中。合适的溶剂为甲苯、二甲苯和 N, N- 二甲基甲酰胺。

[0057] 所述聚烷氧基化多元醇缩合物可任选在另一反应步骤中官能化。额外的官能化可用于改变烷氧基化多元醇缩合物的性质。所述烷氧基化多元醇缩合物的端羟基可与合适的官能化试剂反应，从而形成通式 $-(\text{烷氧基})_s-Z$ 的基团，其中 Z 为任何所需的基团且 s 为 1-200。根据该官能化试剂，链端可疏水化或更强地亲水化。

[0058] 所述端羟基可例如与硫酸或其衍生物酯化，以形成具有端硫酸酯基团的产物（硫酸化）。类似地，可用磷酸、亚磷酸、多磷酸、 $POCl_3$ 或 P_4O_{10} 获得具有端磷基的产物（磷酸化）。

[0059] 此外，端 OH 基也可醚化，以形成通式 $-(\text{烷氧基})_s-Z$ 的醚封端聚烷氧基，其中 Z 为

烷基、链烯基、炔基、烷芳基或芳基。优选 Z 为甲基、乙基、苄基、乙酰基或苯甲酰基。

[0060] 本发明的另一实施方案为包含上述组合物的金属电镀浴在将金属沉积至包含孔尺寸为 30 纳米或更小的结构的衬底上的用途。

[0061] 本发明的另一实施方案为一种将金属层沉积于衬底上的方法，包括：

[0062] a) 使包含本发明组合物的金属电镀浴与衬底接触，和

[0063] b) 对衬底施加电流密度达足以在衬底上沉积金属层的时间。

[0064] 优选所述衬底包含亚微米尺寸的结构并进行沉积以填充所述亚微米尺寸的结构。

最优选所述亚微米尺寸的结构具有 1-30 纳米的（有效）孔尺寸和 / 或 4 或更大的纵横比。

更优选所述结构具有 25 纳米或更小的孔尺寸，最优选为 20 纳米或更小。

[0065] 本发明的孔尺寸是指电镀之前，即铜晶种沉积之后，结构的最小直径或自由距离。

在本发明中，术语“孔”和“开孔”以相同含义使用。凸形是指孔尺寸比电镀前结构的最大直径或自由距离小至少 25%，优选 30%，最优选 50% 的结构。

[0066] 本发明的电镀浴尤其适用于具有为 4 或更高，尤其是 6 或更高的高纵横比的结构。

[0067] 本发明可使用宽范围的金属电镀浴。金属电镀浴通常含有金属离子源、电解质和聚合物抑制剂。

[0068] 所述金属离子源可为任何能在电镀浴中释放出足够量的待沉积金属离子，即至少部分溶于所述电镀浴中的化合物。优选所述金属离子源可溶于电镀浴中。合适的金属离子源为金属盐且包括但不限于金属硫酸盐、金属卤化物、金属乙酸盐、金属硝酸盐、金属氟硼酸盐、金属烷基磺酸盐、金属芳基磺酸盐、金属氨基磺酸盐、金属葡萄糖酸盐等。

[0069] 优选所述金属为铜。进一步优选所述金属离子源为硫酸铜、氯化铜、乙酸盐、柠檬酸铜、硝酸铜、氟硼酸铜、甲磺酸铜、苯磺酸铜和对甲苯磺酸铜。尤其优选硫酸铜五水合物和甲磺酸铜。这些金属盐通常可商购获得且可无需进一步提纯即使用。

[0070] 除用于金属电镀外，所述组合物也可用于含金属层的无电沉积。所述组合物尤其可用于沉积含有 Ni、Co、Mo、W 和 / 或 Re 的阻挡层。在这种情况下，除金属离子之外，所述无电沉积用组合物中也可存在 III 族和 V 族的其他元素，尤其是 B 和 P，并因此与所述金属共沉积。

[0071] 所述金属离子源可以以为在衬底上电镀提供足够金属离子的任何量用于本发明中。合适的金属离子源包括但不限于锡盐、铜盐等。当所述金属为铜时，铜盐通常以约 1- 约 300g/L 电镀溶液的量存在。应当理解的是根据本发明也可电镀金属盐的混合物。因此，根据本发明可有利地电镀合金，如具有至多约 2 重量% 锡的铜 - 锡合金。这类混合物中的各金属盐的量取决于待电镀的具体合金且是本领域技术人员所公知的。

[0072] 通常除所述金属离子源和至少一种本发明抑制剂之外，本发明金属电镀组合物优选包含电解质（即酸性或碱性电解质）、一种或多种金属离子源、任选的卤素离子和任选的其他添加剂如促进剂和 / 或流平剂。这类浴通常为水性的。水可以以宽范围量存在。可使用任何类型的水，如蒸馏水、去离子水或自来水。

[0073] 本发明的电镀浴可通过以任意顺序组合各组分而制备。优选首先将无机组分如金属盐、水、电解质和任选的卤素离子源加入浴容器中，然后添加有机组分如流平剂、促进剂、抑制剂、表面活性剂等。

[0074] 本发明的电镀浴通常可在 10-65℃ 或更高的任何温度下使用。优选电镀浴的温度

为 10–35℃,更优选为 15–30℃。

[0075] 合适的电解质包括但不限于如硫酸,乙酸,氟硼酸,烷基磺酸如甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸和三氟甲磺酸,芳基磺酸如苯磺酸和甲苯磺酸,氨基磺酸,盐酸,磷酸,氢氧化四烷基铵(优选氢氧化四甲铵),氢氧化钠,氢氧化钾等。酸通常以约 1–约 300g/l 的量存在,碱性电解质通常以约 0.1–约 20g/l 的量存在或以分别获得 8–13 的 pH 值,更通常地获得 9–12 的 pH 值的量存在。

[0076] 这些电解质可任选含有卤素离子源,如呈氯化铜或盐酸形式的氯离子。在本发明中可使用宽范围的卤素离子浓度如约 0–约 500ppm。卤素离子浓度通常基于所述电镀浴为约 10–约 100ppm。优选电解质为硫酸或甲磺酸,且优选为硫酸或甲磺酸与氯离子源的混合物。可用于本发明中的酸和卤素离子源通常可商购获得且可无需进一步提纯即使用。

[0077] 优选所述组合物进一步包含至少一种促进剂和/或至少一种流平剂。

[0078] 本发明电镀浴中可有利地使用任何促进剂(通常也称为加速剂)。可用于本发明中的促进剂包括但不限于包含一个或多个硫原子的化合物和磺酸/膦酸或其盐。

[0079] 通常优选的促进剂具有通式结构 $\text{MO}_3\text{X}-\text{R}^{21}-(\text{S})_p-\text{R}^{22}$, 其中:

[0080] -M 为氢或碱金属(优选 Na 或 K),

[0081] -X 为 P 或 S,

[0082] -n 为 1–6,

[0083] - R^{21} 选自 C_1 – C_8 烷基或杂烷基、芳基或杂芳基。杂烷基具有一个或多个杂原子(N、S、O)和 1–12 个碳。碳环芳基为典型的芳基如苯基、萘基。杂芳基也是合适的芳基且含有一个或多个 N、O 或 S 原子和 1–3 独立或耦合的环。

[0084] - R^{22} 选自 H 或 $(-\text{S}-\text{R}^{21'}, \text{XO}_3\text{M})$, 其中 $\text{R}^{21'}$ 与 R^{21} 相同或不同。

[0085] 更具体地,有用的促进剂包括下式的那些:

[0086] $\text{MO}_3\text{S}-\text{R}^{21}-\text{SH}$

[0087] $\text{MO}_3\text{S}-\text{R}^{21}-\text{S}-\text{S}-\text{R}^{21'}-\text{SO}_3\text{M}$

[0088] $\text{MO}_3\text{S}-\text{Ar}-\text{S}-\text{S}-\text{Ar}-\text{SO}_3\text{M}$

[0089] 其中 R^{21} 和 $\text{R}^{21'}$ 如上所定义且 Ar 为芳基。

[0090] 尤其优选促进剂为:

[0091] -SPS:双(3-磺基丙基)二硫化物二钠盐

[0092] -MPS:3-巯基-1-丙磺酸,钠盐

[0093] 可单独或以混合物形式使用的促进剂的其他实例包括但不限于: MES(2-巯基乙磺酸,钠盐); DPS(N,N-二甲基二硫代氨基甲酸(3-磺基丙酯),钠盐); UPS(3-[(氨基-亚氨基甲基)硫代]-1-丙磺酸); ZPS(3-(2-苯并噻唑基硫代)-1-丙磺酸,钠盐); 3-巯基丙磺酸-(3-磺基丙基)酯; 甲基-(ω -磺基丙基)二硫化物,二钠盐; 甲基-(ω -磺基丙基)三硫化物,二钠盐。

[0094] 这类促进剂通常以基于所述电镀浴总重量为约 0.1–约 3000ppm 的量使用。可用于本发明的促进剂的尤其合适的量为 1–500ppm,更特别地为 2–100ppm。

[0095] 在本发明中可有利地使用任何其他抑制剂。可用于本发明中的抑制剂包括但不限于聚物质,尤其是具有杂原子取代,更特别地为氧取代的那些。合适的抑制剂包括聚乙二醇共聚物,尤其是聚乙二醇聚丙二醇共聚物。合适抑制剂的氧化乙烯和氧化丙烯可嵌段、交

替、梯度或无规排列。聚亚烷基二醇可包含其他氧化烯结构单元如氧化丁烯。优选合适抑制剂的平均分子量超过约 2000g/mol。合适聚亚烷基二醇的引发分子可为烷基醇如甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇等；芳基醇如酚类和双酚类；烷芳基醇如苄醇；多元醇引发剂如乙二醇、甘油、三羟甲基丙烷、季戊四醇、山梨糖醇；碳水化合物如蔗糖等；胺和低聚胺如烷基胺，芳基胺如苯胺，三乙醇胺、乙二胺等；酰胺；内酰胺；杂环胺类如咪唑及羧酸。聚亚烷基二醇抑制剂可任选用离子基团如硫酸根、磺酸根、铵等官能化。

[0096] 当使用抑制剂时，其通常以基于所述浴的重量为约 1- 约 10,000ppm，优选约 5- 约 10,000ppm 的量存在。

[0097] 在本发明金属电镀浴中可有利地使用流平剂。术语“流平剂”和“流平试剂”在本发明中以相同含义使用。

[0098] 合适的流平剂包括但不限于一种或多种聚乙烯亚胺及其衍生物，季铵化的聚乙烯亚胺；聚甘氨酸；聚（烯丙基胺）；聚苯胺；聚脲；聚丙烯酰胺；聚（三聚氰胺-共聚-甲醛）；胺与表氯醇的反应产物；胺、表氯醇与聚氧化烯的反应产物；胺与聚环氧化物的反应产物；聚乙烯基吡啶、聚乙烯基咪唑、聚乙烯基吡咯烷酮或其共聚物；苯胺黑；五甲基对蔷薇苯胺氢卤化物；六甲基对蔷薇苯胺氢卤化物；三链烷醇胺及其衍生物或含有式 N-R-S 官能团的化合物，其中 R 为取代的烷基、未取代的烷基、取代的芳基或未取代的芳基。所述烷基通常为 C₁-C₆烷基，优选 C₁-C₄烷基。所述芳基通常包括 C₆-C₂₀芳基，优选 C₆-C₁₀芳基。这些芳基可另外包含杂原子如硫、氮和氧。优选所述芳基为苯基或萘基。含有式 N-R-S 官能团的化合物是公知的，通常可商购获得且可无需进一步提纯即使用。

[0099] 在含有 N-R-S 官能团的这类化合物中，硫（“S”）和 / 或氮（“N”）可通过单键或双键连接至所述化合物上。当硫通过单键连接至所述化合物时，硫具有另一取代基，例如但不限于氢、C₁-C₁₂烷基、C₂-C₁₂链烯基、C₆-C₂₀芳基、C₁-C₁₂烷硫基、C₂-C₁₂链烯硫基、C₆-C₂₀芳硫基等。同样地，氮具有一个或多个取代基，例如但不限于氢、C₁-C₁₂烷基、C₂-C₁₂链烯基、C₇-C₁₀芳基等。所述 N-R-S 官能团可为非环状的或环状的。含有环状 N-R-S 官能团的化合物包括在环体系内具有氮或硫或具有氮和硫二者的那些。

[0100] “取代的烷基”意指烷基上的一个或多个氢被另一取代基代替，所述取代基例如但不限于氰基、羟基、卤素、C₁-C₆烷氧基、C₁-C₆烷硫基、硫醇基、硝基等。“取代的芳基”意指芳基环上的一个或多个氢被一个或多个取代基代替，所述取代基例如但不限于氰基、羟基、卤素、C₁-C₆烷氧基、C₁-C₆烷基、C₂-C₆链烯基、C₁-C₆烷硫基、硫醇基、硝基等。“芳基”包括碳环和杂环芳族体系，例如但不限于苯基、萘基等。

[0101] 聚链烷醇胺、烷氧基化的聚链烷醇胺、官能化的聚链烷醇胺和官能化的烷氧基化聚链烷醇胺为铜镀电镀浴中特别优选的流平剂。这些聚链烷醇胺描述于欧洲专利申请 08172330.6 中，将其以引用方式并入本发明。

[0102] 聚链烷醇胺可通过缩合至少一种通式 N(R¹¹-OH)₃ (XIa) 的三链烷醇胺和 / 或至少一种通式 R¹²-N(R¹¹-OH)₂ (XIb) 的二链烷醇胺从而得到聚链烷醇胺 (XII) 而获得（步骤 A），其中基团 R¹¹各自独立地选自具有 2-6 个碳原子的二价直链和支化脂族烃基，且基团 R¹²各自独立地选自氢和具有 1-30 个碳原子的脂族、脂环族和芳族烃基，其中所有基团均可作为直链或支化的。

[0103] 所述链烷醇胺可原样使用或可任选烷氧基化、官能化或烷氧基化且官能化以获得

烷氧基化的聚链烷醇胺 (XIII), 官能化的聚链烷醇胺 (XIV) 或官能化的烷氧基化聚链烷醇胺 (XV)。

[0104] 烷氧基化的聚链烷醇胺 (XIII) 可通过用 C_2 - C_{12} 氧化烯、氧化苯乙烯、缩水甘油或缩水甘油醚使聚链烷醇胺 (XII) 烷氧基化而获得, 条件是平均烷氧基化度为 0.1-200, 基于每个 OH 基和 - 若存在的话 - 仲氨基 (步骤 B)。

[0105] 官能化的聚链烷醇胺 (XIV) 可通过用能与羟基和 / 或氨基反应的合适官能化试剂使聚链烷醇胺 (XII) 官能化而获得 (步骤 C)。

[0106] 官能化的烷氧基化聚链烷醇胺 (XV) 可通过用能与羟基和 / 或氨基反应的合适官能化试剂使烷氧基化的聚链烷醇胺 (XIII) 官能化而获得 (步骤 D)。

[0107] 步骤 (A) 中所用的三链烷醇胺 (XIa) 和 / 或二链烷醇胺 (XIb) 具有通式 $N(R^{11}-OH)_3$ (XIa) 和 $R^{12}-N(R^{11}-OH)_2$ (XIb)。

[0108] 基团 R^{11} 在每种情况下独立地为具有 2-6 个碳原子, 优选 2 或 3 个碳原子的二价直链或支化脂族烃基。这类基团的实例包括乙烷 -1,2- 二基、丙烷 -1,3- 二基、丙烷 -1,2- 二基、2- 甲基丙烷 -1,2- 二基、2,2- 二甲基丙烷 -1,3- 二基、丁烷 -1,4- 二基、丁烷 -1,3- 二基 (= 1- 甲基丙烷 -1,3- 二基)、丁烷 -1,2- 二基、丁烷 -2,3- 二基、2- 甲基丁烷 -1,3- 二基、3- 甲基丁烷 -1,3- 二基 (= 1,1- 二甲基丙烷 -1,3- 二基)、戊烷 -1,4- 二基、戊烷 -1,5- 二基、戊烷 -2,5- 二基、2- 甲基戊烷 -2,5- 二基 (= 1,1- 二甲基丁烷 -1,3- 二基) 和己烷 -1,6- 二基。所述基团优选为乙烷 -1,2- 二基、丙烷 -1,3- 二基或丙烷 -1,2- 二基。

[0109] 基团 R^{12} 为氢和 / 或具有 1-30 个碳原子, 优选 1-20 个碳原子, 更优选 1-10 个碳原子的直链或支化脂族、脂环族和 / 或芳族烃基。芳族基团当然也可具有脂族取代基。 R^{12} 优选为氢或具有 1-4 个碳原子的脂族烃基。

[0110] 优选的三链烷醇胺 (XIa) 实例包括三乙醇胺、三异丙醇胺和三丁烷 -2- 醇胺, 尤其优选三乙醇胺。

[0111] 优选的二链烷醇胺 (XIb) 实例包括二乙醇胺、N- 甲基二乙醇胺、N,N- 双 (2- 羟基丙基) -N- 甲胺、N,N- 双 (2- 羟基丁基) -N- 甲胺、N- 异丙基二乙醇胺、N- 正丁基二乙醇胺、N- 仲丁基二乙醇胺、N- 环己基二乙醇胺、N- 苄基二乙醇胺、N-4- 甲基苯基二乙醇胺或 N,N- 双 (2- 羟基乙基) 苯胺。尤其优选为二乙醇胺。

[0112] 除了三链烷醇胺 (XIa) 和 / 或二链烷醇胺 (XIb) 以外, 还可任选使用具有两个用于缩聚反应的羟基和 / 或氨基的其他组分 (XIc)。

[0113] 组分 (XIa) 和 / 或 (XIb) 以及任选 (XIc) 的缩聚可通过原则上为本领域技术人员所已知的方法进行, 同时加热各组分, 且消去水。合适方法例如公开于 EP 441 198A2 中。应当理解的是在每种情况下, 也可使用不同组分 (XIa)、(XIb) 或 (XIc) 的混合物。

[0114] 缩合通常在 120-280°C, 优选 150-260°C, 更优选 180-240°C 的温度下进行。优选将形成的水蒸出。反应时间通常为 1-16 小时, 优选 2-8 小时。缩合度可通过反应温度和时间以简单方式加以控制。

[0115] 缩聚优选在酸, 优选亚磷酸 (H_3PO_3) 和 / 或次磷酸 (H_3PO_2) 的存在下进行。优选其量基于待缩合的各组分为 0.05-2 重量%, 优选 0.1-1 重量%。除了所述酸之外, 也可使用其他催化剂, 例如卤化锌或硫酸铝, 如果合适的话呈与乙酸的混合物形式, 例如如 US 4, 505, 839 所述。

[0116] 所得聚链烷醇胺 (XII) 的粘度通常为 $1000\text{--}50000\text{mPa}\cdot\text{s}$, 优选为 $2000\text{--}20000\text{mPa}\cdot\text{s}$, 更优选为 $3000\text{--}13000\text{mPa}\cdot\text{s}$ (每次均在 20°C 下于未经稀释的产物上测量)。

[0117] 所得聚链烷醇胺 (XII) 的平均摩尔质量 M_n (数均) 通常为 $250\text{--}50000\text{g/mol}$, 优选为 $500\text{--}40000\text{g/mol}$, 更优选为 $1000\text{--}20000\text{g/mol}$, 最优选为 $1000\text{--}7500\text{g/mol}$ 。

[0118] 所得聚链烷醇胺 (XII) 的平均摩尔质量 M_w (重均) 通常为 $250\text{--}50000\text{g/mol}$, 优选为 $500\text{--}30000\text{g/mol}$, 更优选为 $1000\text{--}20000\text{g/mol}$ 。

[0119] 所得聚链烷醇胺 (XII) 优选具有 1–10, 尤其是 1–5 的多分散性 (M_w/M_n)。

[0120] 聚链烷醇胺 (XII) 可任选在第二步骤 (B) 中烷氧基化。在该步骤中, OH 基团和存在的任意仲氨基与氧化烯反应以形成端聚醚基团。

[0121] 聚链烷醇胺 (XII) 可任选在另一反应步骤 (C) 中官能化。额外的官能化可用于改变聚链烷醇胺 (XII) 的性能。为此, 使存在于聚链烷醇胺 (XII) 中的羟基和 / 或氨基借助能与羟基和 / 或氨基反应的合适试剂而转化。这形成官能化的聚链烷醇胺 (XIV)。

[0122] 烷氧基化聚链烷醇胺 (XIII) 可任选在另一反应步骤 (D) 中官能化。额外的官能化可用于改变烷氧基化聚链烷醇胺 (XIII) 的性能。为此, 使存在于烷氧基化聚链烷醇胺 (XIII) 中的羟基和 / 或氨基借助能与羟基和 / 或氨基反应的合适试剂而转化。这形成官能化的烷氧基化聚链烷醇胺 (XV)。

[0123] 电镀浴中的流平剂总量基于所述电镀浴总重量通常为 $0.5\text{--}10000\text{ppm}$ 。本发明的流平剂通常以基于所述电镀浴总重量为约 0.1-- 约 1000ppm , 更通常为 $1\text{--}100\text{ppm}$ 的量使用, 但是也可使用更多或更少量。

[0124] 本发明电镀浴可包含一种或多种任选的添加剂。这类任选的添加剂包括但不限于促进剂、抑制剂、表面活性剂等。这类抑制剂和促进剂是本领域所公知的。本领域技术人员知晓使用何种抑制剂和 / 或促进剂及其用量。

[0125] 通常可将许多种添加剂用于所述浴中以提供 Cu 电镀的金属所需的表面涂饰。通常使用多于一种添加剂, 其中每种添加剂发挥所需功能。有利地, 所述电镀浴可含有一种或多种促进剂、流平剂、卤素离子源、晶粒细化剂及其混合物。最优选所述电镀浴除本发明抑制剂之外还含有促进剂和流平剂二者。其他添加剂也可适当地用于本发明电镀浴中。

[0126] 本发明可用于在各种衬底, 尤其是具有亚微米及不同尺寸孔的那些衬底上沉积金属层, 尤其是铜层。例如本发明尤其适于在具有小直径通孔、沟道或其他孔的集成电路衬底, 如半导体器件上沉积铜。在一个实施方案中, 根据本发明电镀半导体器件。这类半导体器件包括但不限于用于制造集成电路的晶片。

[0127] 在半导体集成电路衬底上电沉积铜的一般方法参照图 1 和图 2 加以描述, 但并非将本发明局限于此。

[0128] 图 1a 显示了种有铜层 2a 的介电衬底 1。参照图 1b, 将铜层 2' 通过电沉积沉积至该介电衬底 1 上。填充衬底 1 的沟道 2c 并在整个结构化的衬底顶部上形成电镀铜 2b, 也称为“覆盖层 (overburden)”。在该工艺过程中, 在任选退火后, 通过化学机械抛光 (CMP) 除去铜 2b 覆盖层, 如图 1c 所示。

[0129] 通过电沉积用铜填充衬底 1 的沟道 2c 的关键在于获得无缺陷, 尤其是无空隙和接缝的铜层。这可通过在沟道底部引发铜生长, 使铜生长至沟道开口部并同时抑制沟道侧壁

的铜生长而实现。图 2a 所示的该沟道填充方式,即所谓的超填充或自底而上填充,通过在电镀浴中添加特定添加剂而实现:所述促进剂和抑制剂。必须要小心加以调节的正是这两种添加剂之间敏感的相互作用,以获得无任何缺陷的沟道填充。

[0130] 图 2a 所示的自底而上填充可借助优选聚集并吸附于沟道底部的铜上并由此促进铜生长 2'' ' 的促进剂,以及借助吸附于沟道侧壁上并抑制铜生长 2'' 的抑制剂而实现。取决于所述抑制剂的化学结构并因此取决于其抑制能力,沟道填充可以以不同形状的铜生长前沿 2'' '' 进行,如图 2a-2c 所示。具有完全侧壁覆盖且完全抑制侧壁生长 2'' 的完美作用抑制剂如图 2a 所示。在这种情况下,生长前沿 2'' '' 是平的,仅具有自底而上生长的铜 2'' '。不那么有效的抑制剂导致如图 2b 所示的铜生长前沿 2'' ''。少许侧壁铜生长 2'' 与主要的自底而上铜生长 2'' ' 导致整体呈 U 形的生长前沿 2'' ''。弱的抑制剂形成 V 形生长前沿 2'' '' ,这是由于显著的侧壁铜生长 2'' 所致,如图 2c 所示。当填充沟道时,V 形铜生长前沿 2'' '' 意味着严重的空隙形成风险。借助种有完美保形铜的沟道,图 2b 中所示的 U 形铜生长前沿 2'' '' 可提供令人满意的沟道填充。但由于晶种悬挂问题和 / 或凸形结构随着结构尺寸的进一步减小而增多,如图 3 所示,如果抑制剂不能完全避免侧壁铜生长 2'' ,则在靠近开口处的沟道上半部分中存在形成夹断空隙的严重风险。本发明提供了一类新的高效强抑制剂,其能解决晶种悬挂问题并且即使是在非保形铜晶种的情况下也能提供无缺陷的沟道填充。

[0131] 本发明的优点在于提供抑制剂,所述抑制剂导致异常显著的自底而上填充的铜生长同时完美抑制侧壁铜生长,此二者导致平的生长前沿并因此提供无缺陷的沟道填充。本发明的强侧壁铜生长抑制效果可使种有非保形铜的结构和 / 或凸形结构基本上无空隙地填充。此外,本发明提供了在密集结构区域的相邻结构中整体均一的自底而上填充。

[0132] 本发明抑制剂可进一步有利地用作电镀硅通孔 (TSV) 中的添加剂。这类通孔通常具有数微米至数百微米尺寸以及至少为 4,有时大于 10 的高纵横比。

[0133] 通常通过使衬底与本发明电镀浴接触而电镀衬底。所述衬底通常用作阴极。所述电镀浴包含阳极,其可为可溶性的或不溶性的。阴极和阳极可任选由膜分隔。通常向阴极施加电势。施加足够的电流密度并电镀达足以在衬底上沉积具有所需厚度的金属层如铜层的时间。合适的电流密度包括但不限于 $1\text{--}250\text{mA}/\text{cm}^2$ 。当用于在集成电路制造过程中沉积铜时,电流密度通常为 $1\text{--}60\text{mA}/\text{cm}^2$ 。具体的电流密度取决于待电镀的衬底、所选的流平剂等。该电流密度的选择处于本领域技术人员的能力范围之内。所施加的电流可为直流电流 (DC)、脉冲电流 (PC)、脉冲反向电流 (PRC) 或其他合适的电流。

[0134] 当将本发明用于在集成电路制造中所用的衬底如晶片上沉积金属时,在使用过程中通常对电镀浴进行搅拌。本发明可使用任何合适的搅拌方法且这类方法是本领域所公知的。合适的搅拌方法包括但不限于喷射惰性气体或空气、工件搅拌、撞击等。这些方法是本领域技术人员所已知的。当将本发明用于电镀集成电路衬底如晶片时,所述晶片可在如 $1\text{--}150\text{RPM}$ 下旋转并使镀液与旋转的晶片接触,如通过泵送或喷雾。在替代性的方案中,无需旋转晶片,其中电镀浴的流动就足以提供所需的金属沉积。

[0135] 根据本发明,使金属,尤其是铜,在基本上不在金属沉积物中形成空隙的情况下沉积于孔中。术语“基本上不形成空隙”是指 95% 电镀孔是无空隙的。优选 98% 电镀孔是无空隙的,最优选所有电镀孔是无空隙的。

[0136] 尽管已参照半导体的制造对本发明方法进行了一般性的描述,但应当理解的是本发明可用于其中期望基本上无空隙的金属填充小型结构的任何电解方法中。这些方法包括印刷线路板制造。例如,本发明电镀浴可用于电镀印刷线路板上的通孔、焊盘或迹线,以及用于电镀晶片上的凸起。其他合适的方法包括封装和互连结构的制造。因此,合适的衬底包括引线框架(lead frame)、互连结构、印刷线路板等。

[0137] 用于电镀半导体衬底的电镀设备是公知的。电镀设备包括容纳 Cu 电解质的电镀槽,其由对电解液呈惰性的合适材料如塑料或其他材料制成。所述电镀槽可为圆筒状的,尤其是对晶片电镀而言。阴极水平置于槽的上部,且可为任何类型的衬底如具有开孔(如沟道和通孔)的硅晶片。该晶片衬底通常涂覆有 Cu 或其他金属的晶种层或含金属以在其上引发电镀的层。Cu 晶种层可通过化学气相沉积(CVD)、物理气相沉积(PVD)等施加。对于晶片电镀而言,阳极也优选为环形的且水平置于槽的下部,从而在阳极与阴极之间形成一定的空间。阳极通常为可溶性阳极。

[0138] 这些浴添加剂可与不同设备制造商开发的膜技术组合使用。在该系统中,阳极可由膜与有机浴添加剂隔离。使阳极与有机浴添加剂分隔的目的在于使所述有机浴添加剂的氧化降至最低。

[0139] 阴极衬底与阳极通过线路电连接,且分别连接至整流器(电源供应)。用于直流或脉冲电流的阴极衬底具有净负电荷,使得溶液中的 Cu 离子在阴极衬底上还原,从而在阴极表面上形成电镀的 Cu 金属。在阳极处发生氧化反应。阴极与阳极可水平或垂直置于槽内。

[0140] 根据本发明使金属,尤其是铜在基本上不在金属沉积物中形成空隙的情况下沉积于孔中。术语“基本上不形成空隙”是指 95% 电镀孔是无空隙的。优选所述电镀孔是无空隙的。

[0141] 尽管已参照半导体的制造对本发明方法进行了一般性的描述,但应当理解的是本发明可用于其中期望基本上无空隙的铜沉积物的任何电解方法中。因此,合适的衬底包括引线框架、互连结构、印刷线路板等。

[0142] 除非另有说明,所有百分比、ppm 或可比值均是指相对于相应组合物总重量的重量。所有引用文献均以引用方式并入本发明。

[0143] 以下实施例进一步说明本发明而非限制本发明的范围。

实施例

[0144] 已通过相应多元醇缩合物的聚烷氧基化合成三种 EO-PO 共聚物。

[0145] 根据 DIN 53240,通过在吡啶与乙酸酐以及乙酸中加热样品,然后用氢氧化钾滴定而测定羟基值。

[0146] 通过尺寸排阻色谱法(GPC),使用 THF 作为洗脱液并使用 PSS SDV 柱作为固相测定分子量分布。

[0147] 实施例 1

[0148] 在 160°C 和搅拌下于弱氮气流中,将季戊四醇乙氧基化物(CAS 号:30599-15-6,供应商:Aldrich,OH 值为 14.5mmol/g,40.0g)与叔丁醇钾(0.80g)的混合物加热。30 分钟后,经 45 分钟滴加碳酸甘油酯(68.5g)并通过计泡器检测 CO₂ 的形成。将该反应再搅拌 4.5 小时,随后冷却至室温。获得羟基值为 784.7mg KOH/g 的高粘性褐色液体(79.5g)。L1720

的 IR 光谱在 $1600\text{--}1900\text{cm}^{-1}$ 的范围内未显示任何信号,表明碳酸甘油酯已完全转化。

[0149] 将产物 (74.0g) 与额外的叔丁醇钾 (0.2g) 置于 2L 高压釜中并在 130°C 和 2 巴下于氮气下加热。1 小时后,在 130°C 下经 4 小时 10 分钟分批添加氧化乙烯 (251.1g) 与氧化丙烯 (585.8g) 的混合物。为使反应完全,使该混合物在 7 巴下后反应 15 小时。将该反应混合物用氮气汽提并在真空下于 80°C 下除去挥发性化合物。获得羟基值为 70.0mg KOH/g 的澄清黄色油 (896.5g)。通过尺寸排阻色谱法 (SEC) 测定分子量分布。多分散性: $M_w/M_n = 1.39$ 。

[0150] 实施例 2

[0151] 在 160°C 和搅拌下于弱氮气流中,将三羟甲基丙烷 (50.0g) 与叔丁醇钾 (2.1g) 的混合物加热。1 小时后,经 45 分钟滴加碳酸甘油酯 (118g) 并通过计泡器检测 CO_2 的形成。将该反应再搅拌 16 小时,随后冷却至室温。该产物 (182g) 显示出 1042mg KOH/g 的羟基值。L1727 的 IR 光谱在 $1600\text{--}1900\text{cm}^{-1}$ 的范围内未显示任何信号,表明碳酸甘油酯已完全聚合。

[0152] 将产物 (70.0g) 与额外的叔丁醇钾 (0.6g) 置于 2L 高压釜中并在 130°C 和 2 巴下于氮气下加热。1 小时后,在 130°C 下经 4 小时 10 分钟分批添加氧化乙烯 (386.7g) 与氧化丙烯 (902.4g) 的混合物。为使反应完全,使该混合物在 7 巴下后反应 15 小时。将该反应混合物用氮气汽提并在真空下于 80°C 下除去挥发性化合物。获得羟基值为 58.3mg KOH/g 的稍微混浊的黄褐色油 (1295g)。通过尺寸排阻色谱法 (SEC) 测定分子量分布。多分散性: $M_w/M_n = 1.32$ 。

[0153] 实施例 3

[0154] 将季戊四醇三聚体缩合物 (CAS:78-24-0, 供应商: Aldrich, 45g)、二甲苯 (150ml) 和叔丁醇钾 (0.8g) 置于 2L 高压釜中并在 130°C 和 2.5 巴下于氮气下加热。3 小时后,在 130°C 下经 4 小时 10 分钟分批添加氧化乙烯 (235.8g) 与氧化丙烯 (550.4g) 的混合物。为使反应完全,使该混合物在 7 巴下后反应 15 小时。在 100°C 和真空下,在旋转蒸发器中除去溶剂。观察到混浊的黄色油,将其过滤以除去少量的固体杂质。残留的澄清黄色油显示出 73.7mgKOH/g 的羟基值。通过尺寸排阻色谱法 (SEC) 测定分子量分布。多分散性: $M_w/M_n = 1.18$ 。

[0155] 图 3 显示了用于借助下节所述的不同电镀浴电镀的种有铜晶种的晶片衬底的结构尺寸。铜晶种沉积后,沟道开口处的沟道宽度为 15.6–17.9 纳米,沟道半高处的宽度为 34.6–36.8 纳米,且深度为 176.4 纳米。

[0156] 实施例 4

[0157] 通过将 DI 水、40g/l 呈硫酸铜形式的铜、10g/l 硫酸、0.050g/l 呈 HCl 形式的氯离子、0.028g/l SPS 和 3.00ml/l 如实施例 1 所制备的抑制剂 1 的 4.7 重量% DI 水溶液组合而制备电镀浴。

[0158] 通过在 25°C 下使晶片衬底与上述电镀浴接触并分别施加 $-5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的直流电流 3 秒或 6 秒而将铜层电镀至具有图 3 所示结构尺寸且具有铜晶种层的晶片衬底上。借助扫描电子显微镜 (SEM) 观察而研究由此电镀的铜层。

[0159] 图 4a 和 4b 所示的是所得电镀铜层的 SEM 照片。图 4a 显示电镀 3 秒之后无任何空隙或接缝的部分填充沟道,且可在沟道中清楚看到平的铜生长前沿,这表明是图 2a 所示的理想化的自底而上填充。沟道侧壁上的铜沉积为可忽略不计地少,这表明对沟道侧壁上

的铜生长的强抑制作用。所有结构的开孔仍敞口。在电镀 6 秒之后,所有沟道均完全且无缺陷地填充,这表明是图 4b 所示的整体均匀的生长前沿。

[0160] 实施例 5

[0161] 通过将 DI 水、40g/l 呈硫酸铜形式的铜、10g/l 硫酸、0.050g/l 呈 HCl 形式的氯离子、0.028g/l SPS 和 3.00ml/l 如实施例 2 所制备的抑制剂 2 的 4.6 重量% DI 水溶液组合而制备电镀浴。

[0162] 通过在 25℃下使晶片衬底与上述电镀浴接触并分别施加 $-5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的直流电流 3 秒或 6 秒而将铜层电镀至具有图 3 所示结构尺寸且具有铜晶种层的晶片衬底上。横切由此电镀的铜层并借助 SEM 观察而进行研究。

[0163] 结果示于图 5a 和 5b 中。图 5a 所示的是 3 秒电镀的结果,其获得类似于图 2b 所示情况的部分填充结构,其中在邻近底部生长前沿的结构侧壁上具有极少的铜沉积,从而整体呈 U 形的生长前沿。该实施例中所用抑制剂的抑制作用总体强于实施例 4 中所用的抑制剂,因此在 3 秒后导致更低的填充速率。然而,在电镀 6 秒后,获得具有如图 5b 所示整体均一的生长前沿的完全且无缺陷填充的沟道。

[0164] 实施例 6

[0165] 通过将 DI 水、40g/l 呈硫酸铜形式的铜、10g/l 硫酸、0.050g/l 呈 HCl 形式的氯离子、0.028g/l SPS 和 2.50ml/l 如实施例 3 所制备的抑制剂 3 的 4.9 重量% DI 水溶液组合而制备电镀浴。

[0166] 通过在 25℃下使晶片衬底与上述电镀浴接触并分别施加 $-5\text{mA}/\text{cm}^2$ 的直流电流 3 秒或 6 秒而将铜层电镀至具有图 3 所示结构尺寸且具有铜晶种层的晶片衬底上。横切由此电镀的铜层并借助 SEM 观察而进行研究。

[0167] 图 6a 和 6b 显示了所得电镀铜层的 SEM 照片。用于该实施例中的抑制剂提供了本研究中所有测试抑制剂中最快的填充速率,同时显示出足够的抑制效果,从而获得如图 6a 和 6b 所示的无缺陷间隙填充。在图 6a 中提供的 3 秒电镀之后,结构已经填满。

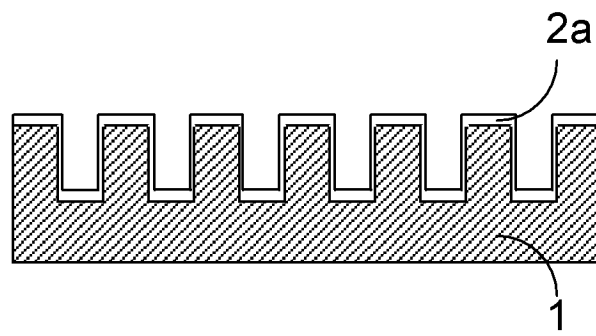


图 1a

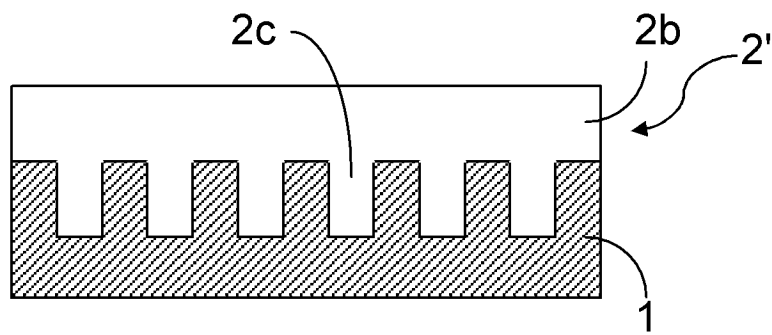


图 1b

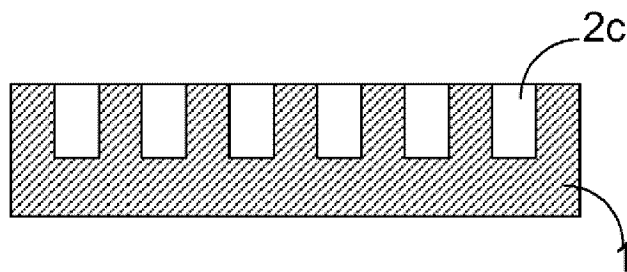


图 1c

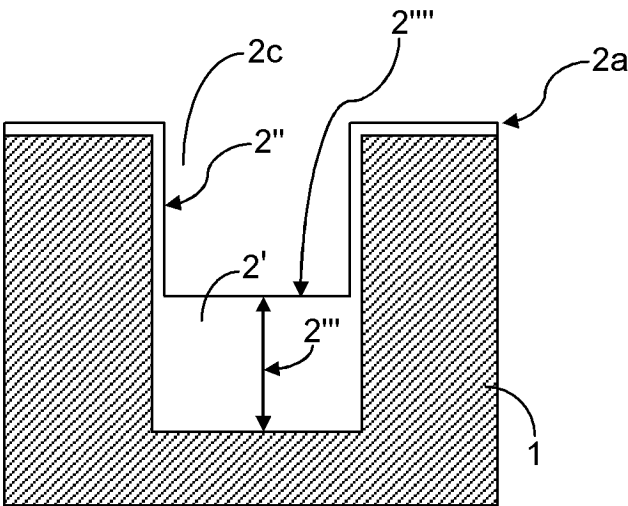


图 2a

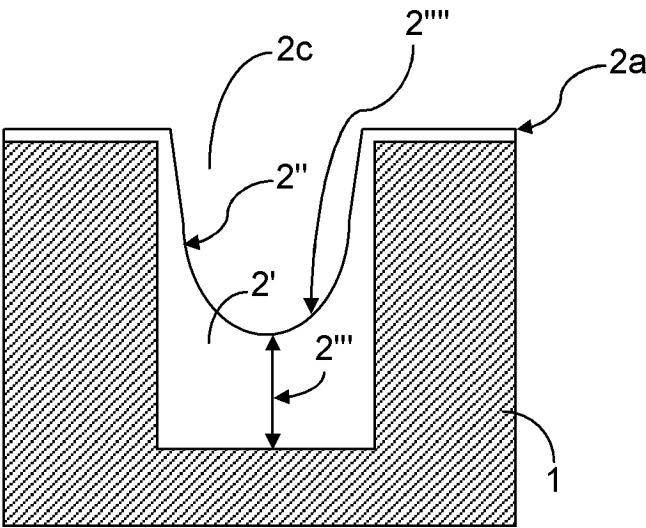


图 2b

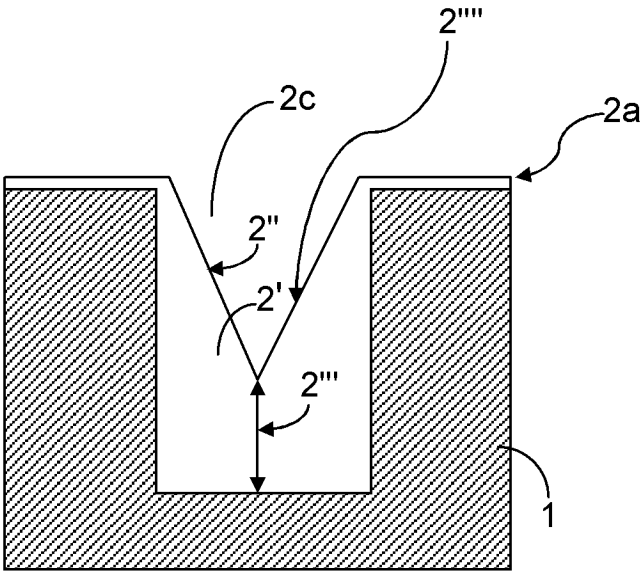


图 2c

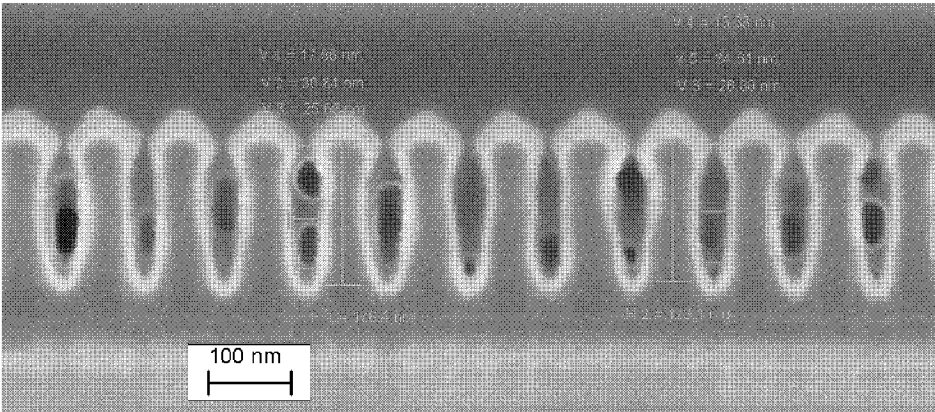


图 3

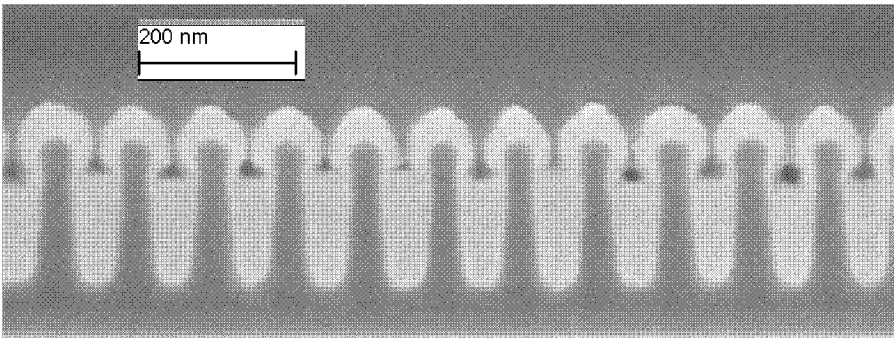


图 4a

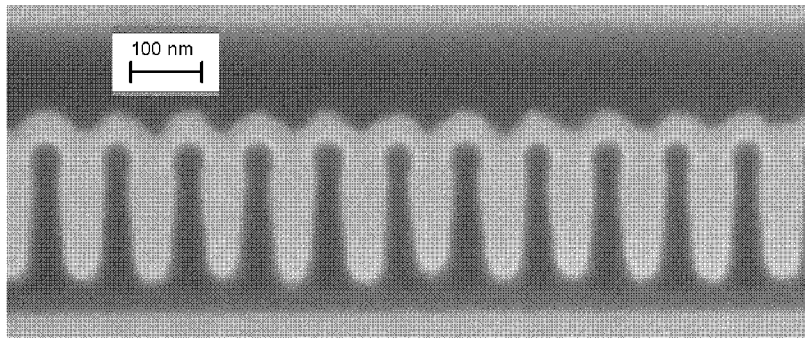


图 4b

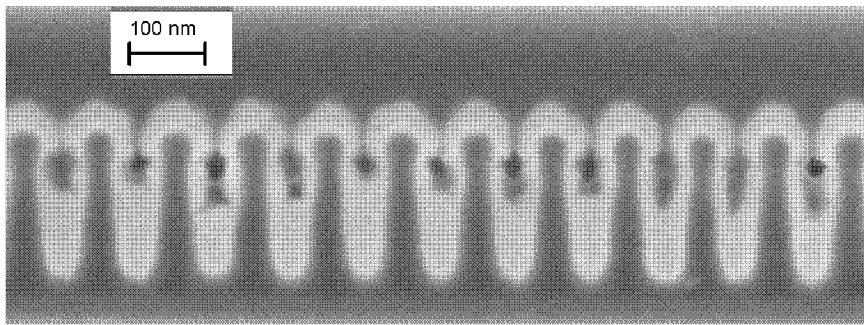


图 5a

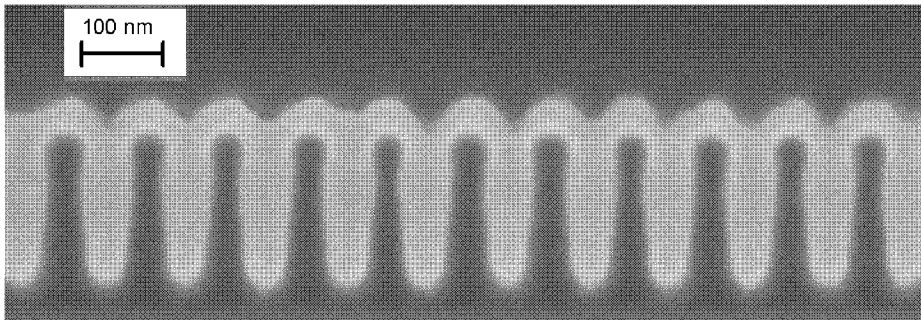


图 5b

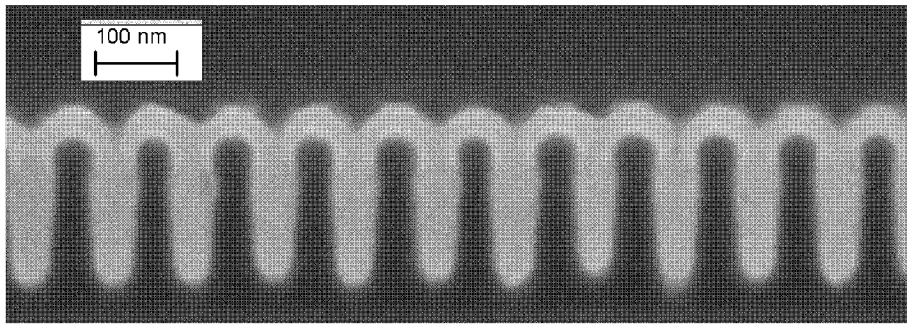


图 6a

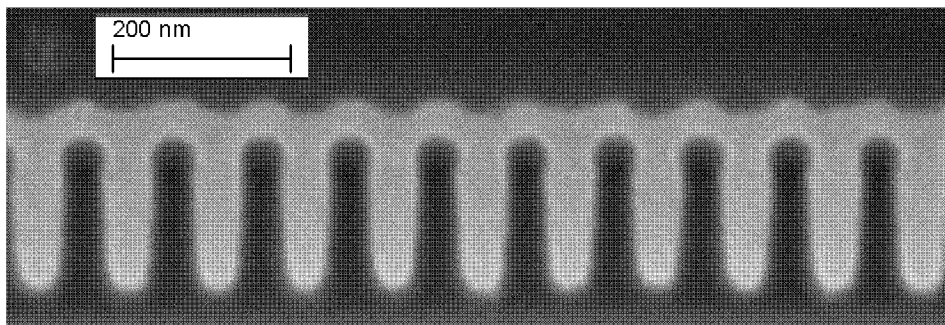


图 6b