



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년10월20일
(11) 등록번호 10-2457310
(24) 등록일자 2022년10월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 3/02 (2006.01) C25D 3/32 (2006.01)
C25D 3/38 (2006.01) C25D 3/60 (2006.01)
C25D 7/12 (2006.01) H01L 21/288 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C25D 3/02 (2013.01)
C25D 3/32 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-7020953
(22) 출원일자(국제) 2017년12월19일
심사청구일자 2020년12월16일
(85) 번역문제출일자 2019년07월17일
(65) 공개번호 10-2019-0091360
(43) 공개일자 2019년08월05일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2017/083603
(87) 국제공개번호 WO 2018/114985
국제공개일자 2018년06월28일

(30) 우선권주장
16205553.7 2016년12월20일
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020120051721 A
KR1020140038484 A
KR1020110104505 A
US4146442 A

(73) 특허권자
바스프 에스이
독일 루드빅샤펜 67056, 칼-보슈-스트라세 38

(72) 발명자
킨레 마르켈 파트릭
독일 67117 림부르거호프 슈파이어러 슈트라세 2
마이어 디터
독일 67056 루드비히샤펜 칼-보슈-슈트라세 38
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 무-보이드 충전을 위한 억제 작용제를 포함하는 금속 도금용 조성물

(57) 요약

본 발명은 알킬렌 옥시드와 반응하기 전에 분지기를 억제 작용제에 도입시키는 화합물과의 반응에 의해 개질되는 폴리아민-기반 또는 다가 알코올-기반 억제 작용제에 관한 것으로서, 이는 특히 극도로 작은 애퍼처 크기 및/또는 높은 중형비를 갖는 피처를 충전하는데 사용되는 경우, 놀라운 초충전 (superfilling) 특성을 나타낸다.

(52) CPC특허분류

C25D 3/38 (2013.01)

C25D 3/60 (2020.08)

C25D 7/123 (2020.08)

H01L 21/2885 (2013.01)

(72) 발명자

아르놀트 마르코

독일 67056 루드비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎬 38

하크 알렉산드라

독일 67056 루드비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎬 38

엠네트 하를로테

독일 67056 루드비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎬 38

플뤼겔 알렉산더

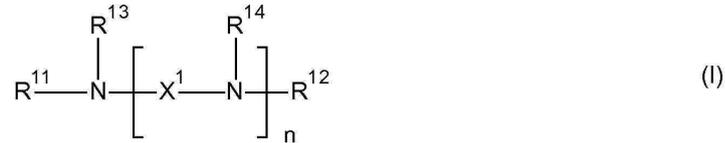
독일 67056 루드비히샤펜 칼-보쉬-슈트라쎬 38

명세서

청구범위

청구항 1

구리, 주석, 은, 코발트 및 주석 합금에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 금속 이온; 및 적어도 하나의 식 I 의 화합물;



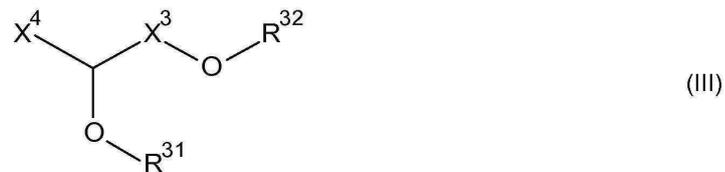
을 포함하는 금속 전기도금용 수성 조성물:

[식 중,

X^1 은 치환 또는 미치환될 수 있고, 임의로는 O, S 또는 NR^{40} 에 의해 중단될 수 있는 선형 또는 분지형 C_1-C_{12} 알칸디일에서 선택되고;

R^{11} 은 Z, X^5-Z 및 $X^4-N(Z)_2$ 에서 선택되고;

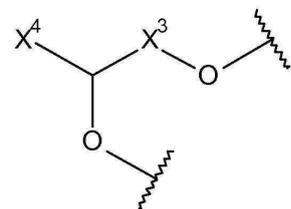
Z 는 식 III 의 분지기이고;



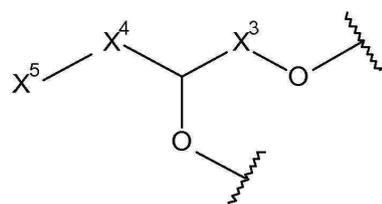
R^{12} , R^{13} , R^{14} 는 (a) H, R^{11} , R^{40} , 또는 (b) R^{13} 및 인접기 R^{14} 에서 선택되고, 또는 $n > 2$ 인 경우, 2 개의 인접기 R^{14} 는 함께 2가 기 X^{13} 을 형성할 수 있고;

R^{31} , R^{32} 는 독립적으로 (a) 1가 $C_2 \sim C_6$ 폴리옥시알킬렌기, 또는 (b) 다중 분지기 $(Z^p)_p(R^{31}R^{32})_{2p}$ 를 형성하기 위한 추가 분지기에서 선택되고;

Z^p 는



또는



에서 선택되고;

R^{40} 은 (a) 히드록실, 알콕시 또는 알콕시카르보닐에 의해 임의 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬, 및 (b) 히드록실, 알콕시 또는 알콕시카르보닐에 의해 임의 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알케닐에서 선택되고;

X^3 은 O 및 S 원자에 의해 중단될 수 있거나 $O-R^{31}$ 에 의해 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 $C_1 \sim C_{12}$ 알칸디일 이고;

X^4 는 선형 또는 분지형 $C_1 \sim C_{12}$ 알칸디일이고;

X^5 는 적어도 하나의 $C_2 \sim C_6$ 폴리옥시알킬렌에서 선택되는 2가 기이고;

X^{13} 은 임의로는 O, S 또는 NR^{40} 에 의해 중단될 수 있는 선형 또는 분지형 C_1-C_{12} 알칸디일에서 선택되고;

n 은 0 내지 4 의 정수이고;

p 는 2 내지 4 의 정수임].

청구항 2

제 1 항에 있어서, X^1 이 C_1-C_6 알칸디일, 메탄디일, 에탄디일 또는 프로판디일, 및 $-(CH_2)_q-[Q-(CH^2)_r]_s-$ (Q 는 O, S 또는 NR^{40} 에서 선택되고, $q + r$ 은 X^1 에서의 C 원자의 총 수임) 에서 선택되는 금속 전기도금용 수성 조성물.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

R^{31} 및 R^{32} 가 독립적으로 적어도 하나의 $C_2 \sim C_6$ 폴리옥시알킬렌기, 또는 에틸렌 옥시드 및 적어도 하나의 추가 $C_3 \sim C_6$ 알킬렌 옥시드의 공중합체에서 선택되는 1가 기이고,

X^5 가 독립적으로 적어도 하나의 $C_2 \sim C_6$ 폴리옥시알킬렌기, 또는 에틸렌 옥시드 및 적어도 하나의 추가 $C_3 \sim C_6$ 알킬렌 옥시드의 공중합체에서 선택되는 2가 기인

금속 전기도금용 수성 조성물.

청구항 4

제 1 항에 있어서, X^3 및 X^4 가 독립적으로 메탄디일, 에탄디일, 프로판디일 및 부탄디일에서 선택되는 금속 전기도금용 수성 조성물.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 식 I 에서

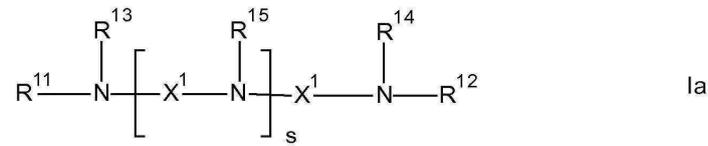
n 이 0 이고;

R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 이 독립적으로 $X^4-N(Z)_2$ 에서 선택되는

금속 전기도금용 수성 조성물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 식 Ia 의 화합물을 포함하는 금속 전기도금용 수성 조성물:



[식 중,

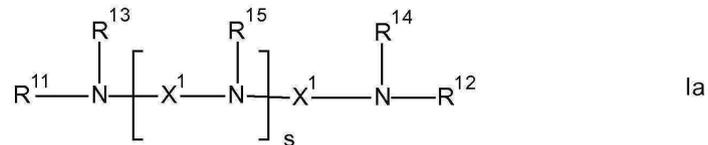
s 는 0, 1, 2 또는 3 이고;

R¹¹, R¹², R¹³ 및 R¹⁴ 는 Z 에서 선택되고;

R¹⁵ 는 R¹¹ 및 R⁴⁰ 에서 선택됨].

청구항 7

제 1 항에 있어서, 식 Ia 의 화합물을 포함하는 금속 전기도금용 수성 조성물:



[식 중,

s 는 0, 1, 2 또는 3 이고;

R¹¹ 및 R¹² 는 Z 에서 선택되고;

R¹³ 및 R¹⁴ 는 R⁴⁰ 에서 선택되고;

R¹⁵ 는 R¹¹ 또는 R⁴⁰ 에서 선택되고;

또는

s 는 0, 1, 2 또는 3 이고;

R¹¹ 및 R¹³ 은 Z 에서 선택되고;

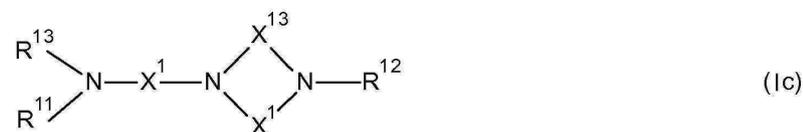
R¹², R¹⁴ 및 R¹⁵ 는 R⁴⁰ 에서 선택됨].

청구항 8

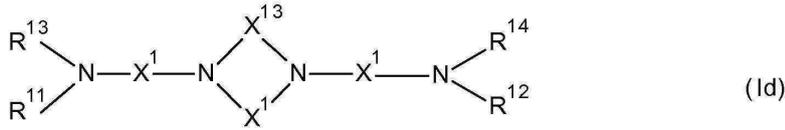
제 1 항에 있어서, 식 Ib 의 화합물:



또는 식 Ic 의 화합물:



또는 식 Id 의 화합물을 포함하는 금속 전기도금용 수성 조성물:



[식 중,

R^{11} 은 Z 에서 선택되고,

R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 는 R^{11} 또는 R^{40} 에서 선택됨].

청구항 9

제 1 항에 있어서, 식 I 에서

n 이 0 이고;

R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 이 독립적으로 Z 에서 선택되는

금속 전기도금용 수성 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 식 I 에서

n 이 1, 2 또는 3 이고;

R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 가 X^5-Z 인

금속 전기도금용 수성 조성물.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 금속이 구리를 포함하거나, 또는 구리로 이루어지는 금속 전기도금용 수성 조성물.

청구항 12

제 11 항에 있어서, R^{31} , 해당하는 경우 R^{32} 및 X^5 에서의 에틸렌 옥시드의 함량이 25 내지 70 중량%, 또는 30 내지 65 중량% 인 금속 전기도금용 수성 조성물.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 금속이 주석을 포함하거나, 또는 주석 또는 주석 및 은으로 이루어지는 금속 전기도금용 수성 조성물.

청구항 14

제 13 항에 있어서, R^{31} , 해당하는 경우 R^{32} 및 X^5 에서의 에틸렌 옥시드의 함량이 5 내지 30 중량%, 또는 6 내지 25 중량% 인 금속 전기도금용 수성 조성물.

청구항 15

30 나노미터 이하의 애퍼처 (aperture) 크기를 갖는 피처 (feature) 를 포함하는 기판 상에 구리를 침착시키기 위한, 제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 금속 도금 배스.

청구항 16

1 내지 200 μm 의 애퍼처 크기를 갖는 피처를 포함하는 기판 상에 주석 또는 주석 합금을 침착시키기 위한, 제 1 항 내지 제 10 항, 제 13 항 및 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 포함하는 금속 도금 배스.

청구항 17

하기에 의해 마이크로미터 또는 나노미터 크기의 피처를 포함하는 기판 상에 금속 층을 침착시키는 방법으로서:

- a) 제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 따른 조성물을 기판과 접촉시킴; 및
- b) 기판 상에 금속 층을 침착시키기에 충분한 시간 동안 기판에 전류를 인가함;

여기서 기판이 나노미터 크기의 피처를 포함하고, 침착이 마이크로미터 또는 나노미터 크기의 피처를 충전하기 위해 수행되는 방법.

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 이온 및 억제 작용제를 포함하는 금속 도금, 특히 구리 전기도금용 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 비아 (via) 및 트렌치 (trench) 와 같은 작은 피처 (feature) 를 금속, 특히 구리 전기도금에 의해 충전하는 것은 반도체 생산 공정의 필수적인 부분이다. 구리 전기도금 배스 내 첨가제로서 유기 물질의 존재가 기판 표면 상에 균일한 금속 침착을 달성하고 구리선 내의 보이드 (void) 및 심 (seam) 과 같은 결함을 방지하는데 있어서 결정적일 수 있다는 것이 잘 알려져 있다.

[0003] 첨가제의 한 부류는 소위 억제제 (suppressor), 억제 작용제 (suppressing agent) 또는 단순히 계면활성제이다. 억제제는 비아 또는 트렌치와 같은 작은 피처를 실질적으로 상향 충전 (bottom-up filling) 하는 데 사용된다. 피처가 작을수록 보이드 및 심을 방지하기 위해 첨가제가 더 정교해진다. 문헌에서, 다양한 상이한 억제 화합물이 기재되어 있다. 주로 사용되는 부류의 억제제는 폴리에테르 화합물 예컨대 폴리글리콜 또는 폴리알킬렌 옥시드 예컨대 에틸렌 옥시드 프로필렌 옥시드 공중합체이다.

[0004] US 6,444,110 B2 는 계면활성제로 불리는 다양한 첨가제 외에도 에톡시화 아민, 폴리옥시알킬렌 아민, 알칸올 아민과 같은 질소 함유 첨가제, BASF사에 의해 상표 TETRONIC[®] 로 제공되는 것들과 같은 아미드를 포함할 수 있는 전기도금 용액을 개시하고 있다.

[0005] US 2002/0043467 A1, US 2002/0127847 A1 및 US 4,347,108 A 는 억제제로서, BASF사에 의해 상표 TETRONIC[®] 또는 PLURONIC[®] 로 제공되는 화합물을 개시하고 있다.

[0006] WO 2006/053242 A1 은 아민-기반 폴리옥시알킬렌 억제제를 개시하고 있다. 아민은 메틸아민, 에틸아민, 프로필아민, 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 디아미노프로판, 디에틸렌글리콜 디아민 또는 트리에틸렌글리콜 디아민일 수 있다. 공중합체는 블록, 교대 또는 랜덤 구조를 가질 수 있다. 모두 에틸렌 디아민의 EO/PO 블록 공중합체이며 분자 질량이 5500 g/mol 이하인 BASF사에 의해 상표 TETRONIC[®] 로 제공되는 화합물이 바람직한 것으로 기재된다. EO 및 PO 의 블록 공중합체가 실시예에서 사용된다.

[0007] US 2012/018310 A1, US 2012/027948 A1, US 2012/024711 A1 및 미공개 유럽 특허 출원 번호 16194900.3 은 특정 아민 출발 폴리알콕시알킬렌 공중합체를 기반으로 하는 억제제를 포함하는 조성물을 개시하고 있다.

[0008] 비아 또는 트렌치와 같은 피처의 애퍼처 (aperture) 크기를 각각 30 나노미터 미만 및 심지어 10 나노미터 미만

의 치수로 더 감소시키면, 구리 전기증착 이전의 구리 시드 침착이 불균질성 및 부적합성을 나타낼 수 있고 그에 따라 특히 애퍼처 상부에서의 애퍼처 크기를 추가로 감소시킬 수 있으므로, 구리로의 상호연결부의 충전이 특히 어려워진다. 특히 상부 개구부에 시드 오버행 (seed overhang) 을 갖는 애퍼처 또는 볼록 형상의 애퍼처는 충전시키기가 어렵고 피처의 측벽 및 애퍼처의 개구부에서 특히 효과적인 구리 성장 억제제를 필요로 한다.

[0009] 코발트와 같은 다른 금속이 구리의 대안으로 논의된다.

[0010] 한편, 금속 및 금속-합금은 특히 전기 접촉부, 최종 마감재 및 솔더 (solder) 로서 자주 사용되는 전자 산업에서 상업적으로 중요하다. 무연 (lead-free) 솔더 도금을 위한 특정 적용은 전자 산업에서 어려움이 존재한다. 예를 들어, 구리 필라 (pillar) 상에서 캡핑층으로서 사용되는 경우, 주석 또는 주석-은 솔더와 같은 비교적 적은 양의 무연 솔더가 구리 필라 상부에 침착된다. 이러한 소량의 솔더를 도금하는데 있어서, 다이내 및 웨이퍼를 가로지르는 두 경우 모두에, 각 필라 상부에 균일한 높이의 솔더 조성물을 도금하는 것이 종종 어렵다. 공지된 솔더 전기도금 배스의 사용은 또한 비교적 거친 표면 형태를 갖는 침착물을 초래한다. 또한 평탄한 표면 및 균일한 (동일평면상) 높이를 갖는 솔더 범프 또는 마이크로 범프와 같은 더 큰 피처의 무결함 충전을 위해 금속, 특히 주석 또는 주석 합금 전기도금 배스를 제공할 필요가 있다.

[0011] 아민 출발 폴리알콕시알킬렌 공중합체 억제제의 많은 유형이 존재하더라도, 15 nm, 특히 10 nm 이하의 애퍼처 크기를 갖는 피처를 충전할 수 있는 억제제가 여전히 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 따라서, 본 발명의 목적은 금속 전기도금 배스, 바람직하게는 구리, 주석 또는 주석 합금 전기도금 배스를 사용하여 나노미터 및 마이크로미터 규모에서 피처의 실질적으로 보이드리스 (voidless) 및 심리스 (seamless) 충전을 제공할 수 있는, 금속 전기도금 첨가제, 특히 억제 작용제를 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은 볼록 형상을 갖는 피처의 실질적 보이드리스 및 심리스 충전을 제공할 수 있는 금속 전기도금 첨가제를 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은, 특히 200 nm 이하의 애퍼처 크기를 갖는 피처에 상향 충전 능력을 제공하는 억제 작용제를 제공하는 것이다. 또한, 광범위한 구리 및 산 농도, 특히 낮은 구리 및/또는 낮은 산 전기도금 조성물과 양립가능한 억제제를 제공하는 것이 중요하다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적은 양호한 형태, 특히 낮은 거칠기를 나타내는 금속 침착물을 제공하며 실질적으로 결함 (예컨대 보이드, 그러나 이에 제한되지 않음) 을 형성시키지 않고 마이크로미터 규모에서 피처를 충전할 수 있는 금속, 특히 주석 또는 주석 합금 전기도금 조성물을 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은, 특히 1 마이크로미터 내지 200 마이크로미터 폭의 피처에서 균일하고 평면인 주석 또는 주석 합금 침착물을 제공하는 주석 또는 주석 합금 전기도금 배스를 제공하는 것이다.

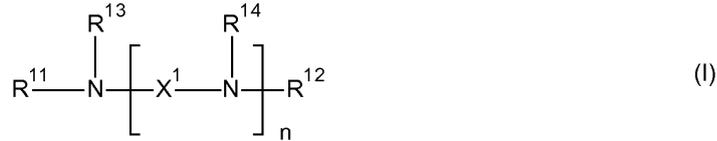
과제의 해결 수단

[0015] 발명의 개요

[0016] 놀랍게도, 제한되는 것은 아니지만 글리시돌 또는 글리세롤 카르보네이트와 같은 화합물과의 반응에 의해 개질되는 폴리아민-기반 또는 다가 알코올-기반 억제 작용제를 사용하여, 알킬렌 옥시드와 반응하기 전에 분지기를 억제 작용제에 도입하는 것이, 특히 극도로 작은 애퍼처 크기 및/또는 높은 종횡비를 갖는 피처를 충전하는데 사용되는 경우, 놀라운 초충전 (superfilling) 특성을 나타낸다는 것이 발견되었다. 본 발명은 시드 오버행 문제에 대처하며 비-등각 금속 시드에도 불구하고 실질적으로 무결함 트렌치 충전을 제공하는 매우 효과적인, 강력한 억제 작용제의 새로운 부류를 제공한다.

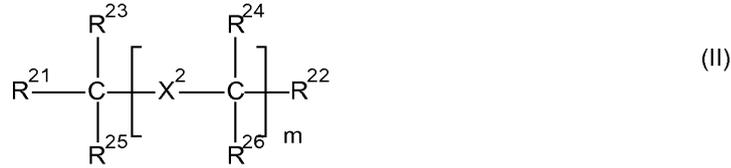
[0017] 또한, 억제 작용제의 억제 효과로 인해, 텐드라이트 성장이 저해되고, 더 작은 입자 크기 및 더 매끄러운 표면이 개선된 동일평면성으로 수득된다.

[0018] 따라서, 본 발명은 금속 이온 및 적어도 하나의 식 I:



[0019]

[0020] 또는 식 II 의 화합물;



[0021]

[0022] 을 포함하는 수성 조성물을 제공한다:

[0023] [식 중,

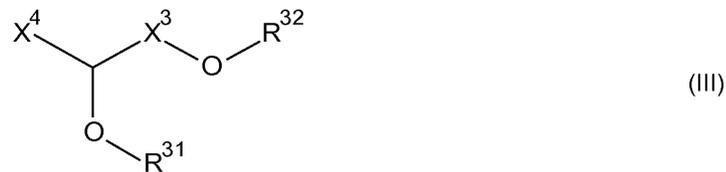
[0024] X^1 은 치환 또는 미치환될 수 있고, 임의로는 O, S 또는 NR^{40} 에 의해 중단될 수 있는 선형 또는 분지형 C_1-C_{12} 알칸디일에서 선택되고;

[0025] X^2 는 (a) 화학 결합 또는 (b) 선형 또는 분지형 C_1-C_{12} 알칸디일 (이는 치환 또는 미치환될 수 있고, 임의로는 O 또는 S 에 의해 중단될 수 있음) 에서 선택되고;

[0026] R^{11} 은 Z, X^5-Z 및 $X^4-N(Z)_2$ 에서 선택되고;

[0027] R^{21} 은 O-Z, $O-X^5-Z$ 및 X^4-O-Z 에서 선택되고;

[0028] Z 는 식 III 의 분지기이고;



[0029]

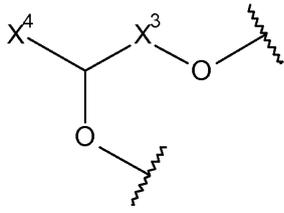
[0030] R^{12} , R^{13} , R^{14} 는 (a) H, R^{11} , R^{40} , 또는 (b) R^{13} 및 인접기 R^{14} 에서 선택되고, 또는 $n > 2$ 인 경우, 2 개의 인접기 R^{14} 는 함께 2가 기 X^{13} 을 형성할 수 있고;

[0031] R^{22} , R^{23} , R^{24} 는 H, R^{21} , X^4-R^{21} , $O-R^{40}$, X^4-O-R^{40} 및 R^{40} 에서 선택되고;

[0032] R^{25} , R^{26} 은 H, R^{21} , X^4-R^{21} , $O-R^{40}$, X^4-O-R^{40} 및 R^{40} 에서 선택되고;

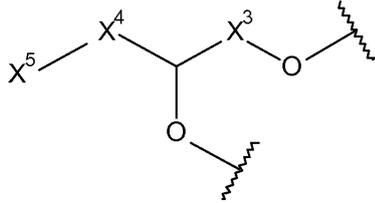
[0033] R^{31} , R^{32} 는 독립적으로 (a) 1가 $C_2 \sim C_6$ 폴리옥시알킬렌기, (b) 다중 분지기 $(Z^p)(R^{31}R^{32})_{2p}$ 를 형성하기 위한 추가 분지기, 또는 (c) X^5-Z 에서 선택되고;

[0034] Z^p 는



[0035]

[0036] 또는



[0037]

[0038] 에서 선택되고;

[0039] R^{40} 은 (a) 히드록실, 알콕시 또는 알콕시카르보닐에 의해 임의 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알킬, 및 (b) 히드록실, 알콕시 또는 알콕시카르보닐에 의해 임의 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C_1-C_{20} 알케닐에서 선택되고;

[0040] X^3 은 O 및 S 원자에 의해 중단될 수 있거나 $O-R^{31}$ 에 의해 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 $C_1 \sim C_{12}$ 알칸디일 이고;

[0041] X^4 는 선형 또는 분지형 $C_1 \sim C_{12}$ 알칸디일이고;

[0042] X^5 는 적어도 하나의 $C_2 \sim C_6$ 폴리옥시알킬렌에서 선택되는 2가 기이고;

[0043] X^{13} 은 임의로는 O, S 또는 NR^{40} 에 의해 중단될 수 있는 선형 또는 분지형 C_1-C_{12} 알칸디일에서 선택되고;

[0044] n 은 1 내지 6 의 정수이고;

[0045] m 은 0 내지 6 의 정수이고;

[0046] p 는 2 내지 4 의 정수임].

[0047] 본 발명은 또한 30 nm 이하, 특히 20 nm 이하, 15 nm 이하 또는 10 nm 이하의 애퍼처 크기 및/또는 4 이상의 종횡비를 갖는 피처를 포함하는 기판 상에 금속, 특히 구리를 침착시키기 위한 본원에서 정의된 바와 같은 조성물을 포함하는 금속 도금 배스의 용도에 관한 것이다.

[0048] 본 발명은 또한 500 nm 내지 500 μm , 특히 1 내지 200 μm 의 애퍼처 크기를 갖는 피처를 포함하는 기판 상에 금속, 특히 주석 또는 주석 합금을 침착시키기 위한 본원에서 정의된 바와 같은 조성물을 포함하는 금속 도금 배스의 용도에 관한 것이다.

[0049] 본 발명은 또한 하기에 의해 나노미터 크기의 피처를 포함하는 기판 상에 금속 층을 침착시키는 방법에 관한 것으로서:

[0050] a) 본원에서 정의된 바와 같은 조성물을 기판과 접촉시킴; 및

[0051] b) 기판 상에 금속 층을 침착시키기에 충분한 시간 동안 기판에 전류를 인가함;

[0052] 여기서 기판은 나노미터 크기의 피처를 포함하고, 침착은 마이크로미터 또는 나노미터 크기의 피처를 충전하기 위해 수행된다.

[0053] 이러한 방식으로 억제 작용제가 제공되어, 측벽 금속 성장을 완전히 억제하면서 월등하게 확연한 상향 충전 금

속, 특히 구리 성장을 초래하여, 평평한 성장 정면을 이끌어내고 그에 따라 실질적으로 무결함 트렌치 또는 비아 충전물이 제공된다. 본 발명의 강한 측벽 금속 성장 억제제는 비-등각 금속 시드 피처가 실질적으로 보이 드가 없이 충전될 수 있게 한다. 또한, 본 발명은 고밀도 피처 영역의 이웃하는 피처에서 전체적으로 균질한 상향 충전을 제공한다.

[0054] 본 발명에 따른 억제 작용제는 작은 오목한 피처, 특히 30 나노미터 이하의 애퍼처 크기를 갖는 것들의 충전에 특히 유용하다.

[0055] 본 발명에 따른 억제 작용제는 또한 500 nm 내지 500 μm 의 애퍼처 크기를 갖는 오목한 피처, 특히 1 내지 200 μm 의 애퍼처 크기를 갖는 것들의 충전에 특히 유용하다.

도면의 간단한 설명

- [0056] 도 1 은 실시예 B1 에 따른 구리 전기도금 후 부분 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 2 은 실시예 B2 에 따른 구리 전기도금 후 부분 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 3 은 실시예 B3 에 따른 구리 전기도금 후 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 4 는 실시예 B4 에 따른 구리 전기도금 후 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 5 는 실시예 B5 에 따른 구리 전기도금 후 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 6a/b 는 실시예 B6 에 따른 구리 전기도금 후 부분 및 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 7 는 실시예 B7 에 따른 구리 전기도금 후 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 8a/b 는 실시예 B8 에 따른 구리 전기도금 후 부분 및 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 9a/b 는 실시예 B9 에 따른 구리 전기도금 후 부분 및 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 10a/b 는 실시예 B10 에 따른 구리 전기도금 후 부분 및 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 11a/b 는 실시예 B11 에 따른 구리 전기도금 후 부분 및 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 12 는 실시예 B12 에 따른 구리 전기도금 후 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 13 은 실시예 B13 에 따른 구리 전기도금 후 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 14 는 실시예 B14 에 따른 구리 전기도금 후 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 15 는 실시예 B15 에 따른 구리 전기도금 후 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 16 은 실시예 B16 에 따른 구리 전기도금 후 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 17 은 실시예 B17 에 따른 구리 전기도금 후 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 18 은 실시예 B18 에 따른 구리 전기도금 후 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 19a/b 는 실시예 B19 에 따른 구리 전기도금 후 부분 및 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 20a/b 는 실시예 B20 에 따른 구리 전기도금 후 부분 및 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 21 은 실시예 B21 에 따른 구리 전기도금 후 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 22 는 실시예 B22 에 따른 구리 전기도금 후 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 23 은 실시예 B23 에 따른 구리 전기도금 후 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 24 는 실시예 B24 에 따른 구리 전기도금 후 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 25 는 실시예 B25 에 따른 구리 전기도금 후 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 26 은 실시예 B26 에 따른 구리 전기도금 후 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 27 은 실시예 B27 에 따른 구리 전기도금 후 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;
- 도 28 은 실시예 B28 에 따른 구리 전기도금 후 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다;

도 29 는 실시예 B29 에 따른 구리 전기도금 후 완전히 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0057]

발명의 상세한 설명

[0058]

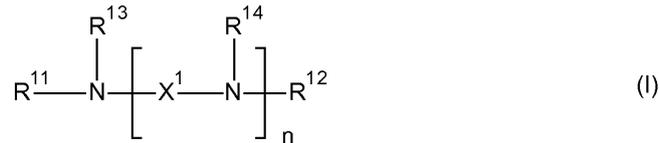
본 발명에 따른 억제제

[0059]

하기 기재된 바와 같은 적어도 하나의 억제 작용제를 포함하는 본 발명에 따른 금속 전기도금용 조성물이 마이크로미터 또는 나노미터 크기의 피처 충전에서 탁월한 성능을 나타낸다는 것이 발견되었다.

[0060]

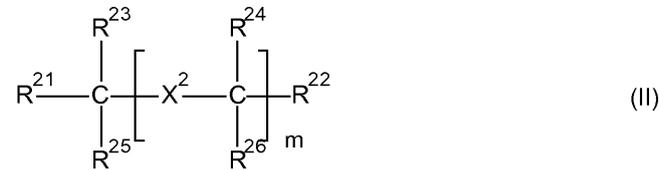
금속 이온 외에, 본 발명에 따른 수성 조성물은 적어도 하나의 식 I;



[0061]

[0062]

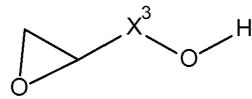
또는 식 II 의 화합물을 포함한다:



[0063]

[0064]

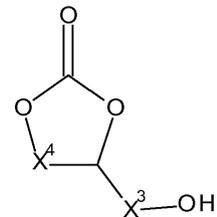
$R^{11} = Z$ 인 식 I 의 화합물은 2 단계로 제조될 수 있다. 먼저, 다중 아민을 비제한적으로 에폭시드:



[0065]

[0066]

또는 하기 식:



[0067]

[0068]

의 카르보네이트 에스테르와 같은 분지기 (추가로 "분지화제" 로도 지칭함) 를 도입시키는 화합물과 반응시킨다.

[0069]

제 2 단계에서, 반응 생성물을 하나 이상의 알킬렌 옥시드와 반응시켜 본 발명에 따른 각각의 아민-기반 억제 작용제를 형성시킨다.

[0070]

R^{11} 이 X^5-Z 인 경우, 3-단계 방법이 요구된다. 제 1 단계에서 아민 출발체 (starter) 가 알킬렌 옥시드의 제 1 부분과 반응한 후, 분지기를 도입시키는 화합물과 반응하고, 이후 알킬렌 옥시드의 제 2 부분과 상기 기재된 바와 같이 다시 반응한다.

[0071]

식 II 의 화합물은 또한 2 또는 3 단계로 제조될 수 있다. 먼저, 다가 알코올 출발체가 에폭시드 또는 카르보네이트 에스테르와 반응하고, 이는 알킬렌 옥시드와 반응하여 본 발명에 따른 각각의 알코올-기반 억제 작용제를 형성한다. 이러한 반응은 일반적으로 당업계에 공지되어 있으며 구현에 및 실시예에서 추가로 기재된다. 또한 여기서 $R^{21} = X^5-O-Z$ 인 경우, 출발체는 먼저 알킬렌 옥시드의 제 1 부분과 반응한 후, 분지기를 도입시키는 화합물과 반응하고, 이후 알킬렌 옥시드의 제 2 부분과 상기 기재된 바와 같이 반응한다.

[0072]

일반적으로, n 은 1 내지 6 의 정수일 수 있다. 바람직하게는 n 은 0 내지 4 의 정수이고, 가장 바람직하게

는 n 은 0, 1 또는 2 이다.

[0073] 일반적으로, m 은 0 내지 6 의 정수일 수 있다. 식 II 에서, n=0 인 경우, R²¹ 은 안정한 다가 알코올로부터 출발하기 위해 O-Z 여서는 안된다. 바람직하게는 m 은 0 내지 4 의 정수이고, 가장 바람직하게는 m 은 0, 1, 2 또는 3 이다.

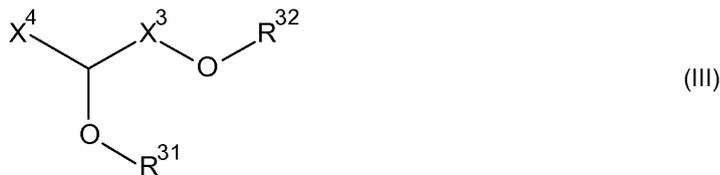
[0074] X¹ 은 폴리아민 출발체 내의 스페이서 기이다. 이는 치환 또는 미치환, 바람직하게는 미치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알칸디일일 수 있다. 이러한 알칸디일 스페이서는 임의로는 0, S 또는 NR⁴⁰ 에 의해 중단될 수 있다. 제 1 의 바람직한 구현예에서 X¹ 은 C₁-C₆ 알칸디일, 보다 바람직하게는 C₁-C₄ 알칸디일, 가장 바람직하게는 메탄디일, 에탄디일 또는 프로판디일이다. 제 2 의 바람직한 구현예에서 헤테로원자가 존재하고, X¹ 은 -(CH₂)_q-[Q-(CH₂)_r]_s- 일 수 있다 (Q 는 0, S 또는 NR⁴⁰ 에서 선택되고, q + r 은 스페이서 내의 C 원자의 수임). 특히 바람직한 것은 Q=0 및 p=r = 1 또는 2 이고 r=1 인 스페이서이다.

[0075] X² 는 다가 알코올 출발체 내의 스페이서 기 또는 화학 결합이다. 스페이서는 선형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알칸디일일 수 있다. 이러한 알칸디일 스페이서는 임의로는 0, S 또는 NR⁴⁰ 에 의해 중단될 수 있다. 제 1 의 바람직한 구현예에서 X¹ 은 C₁-C₆ 알칸디일, 보다 바람직하게는 C₁-C₄ 알칸디일, 가장 바람직하게는 메탄디일, 에탄디일 또는 프로판디일이다. 제 2 의 바람직한 구현예에서 헤테로원자가 존재하고, X¹ 은 -(CH₂)_q-[Q-(CH₂)_r]_s- 일 수 있다 (Q 는 0, S 또는 NR⁴⁰ 에서 선택되고, q + r 은 스페이서 내의 C 원자의 수임). 특히 바람직한 것은 Q=0 및 p=r = 1 또는 2 이고 r=1 인 스페이서이다.

[0076] 바람직한 구현예에서 X¹ 및 X² 는 염소 (Cl) 치환기가 없다.

[0077] 본원에 사용된 바와 같이, "화학 결합" 은 각각의 모이어티가 존재하지 않지만 인접 모이어티가 이들 인접 모이어티 사이에 직접 화학 결합이 형성되도록 브릿지연결 (bridged) 된다는 것을 의미한다. 예를 들어, X-Y-Z 에서 모이어티 Y 가 화학 결합인 경우, 인접 모이어티 X 및 Z 는 함께 기 X-Z 를 형성한다.

[0078] 일반적으로, R¹¹ 및 R²¹ 은 독립적으로 Z, 또는 X⁵-Z 또는 X⁴-N(Z)₂ (Z 는 식 III 의 분지기임) 에서 선택된다:



[0079]

[0080] 바람직하게는 R¹¹ 은 Z 에서 선택된다. R¹¹ 이 X⁵-Z 에서 선택되는 경우, 바람직하게는 X⁵ 는 1 내지 100, 보다 바람직하게는 2 내지 70 의 알콕시화도를 갖는다. R¹¹ 및 R²¹ 이 X⁴-N(Z)₂ 에서 선택되는 경우, X⁴ 는 바람직하게는 C₁ ~ C₄ 알칸디일기 또는 (CH₂)_p-O-(CH₂)_r 에서 선택되며, 여기서 p 및 r 은 독립적으로 1, 2 또는 3, 바람직하게는 1 또는 2 에서 선택된다. 가장 바람직하게는 p 는 r 과 동일하다.

[0081] R¹², R¹³, R¹⁴ 는 H, R¹¹, R⁴⁰, 또는 R¹³ 및 인접기 R¹⁴ 에서 선택되고, 또는 n>2 인 경우, 2 개의 인접기 R¹⁴ 는 함께 2가 기 X¹³ 을 형성할 수 있다. 후자의 경우 X¹³ 은, 임의로는 0, S 또는 NR⁴⁰ 에 의해 중단될 수 있는 선형 또는 분지형 C₁-C₁₂ 알칸디일에서 선택된다. 바람직하게는 X¹³ 은 선형 또는 분지형 C₁-C₆ 알칸디일, 보다 바람직하게는 C₁-C₄ 알칸디일, 가장 바람직하게는 메틸 또는 에틸 또는 프로필에서 선택된다. 이러한 경우 X¹ 은 바람직하게는, 5 또는 6-원 고리계가 형성되도록 선택된다.

[0082] R²¹ 은 O-Z, O-X⁵-Z 및 X⁴-O-Z 에서 선택된다. 바람직하게는 R²¹ 은 O-Z 에서 선택된다. R²¹ 이 O-X⁵-Z

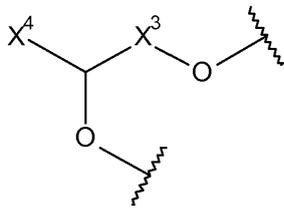
에서 선택되는 경우, 바람직하게는 X^5 는 1 내지 100, 보다 바람직하게는 2 내지 70 의 알콕시화도를 갖는다.

R^{11} 및 R^{21} 이 $X^4-N(Z)_2$ 에서 선택되는 경우, X^4 는 바람직하게는 $C_1 \sim C_4$ 알칸디일기 또는 $(CH_2)_p-O-(CH_2)_r$ 에서 선택되며, 여기서 p 및 r 은 독립적으로 1, 2 또는 3, 바람직하게는 1 또는 2 에서 선택된다. 가장 바람직하게는 p 는 r 과 동일하다.

[0083] R^{22} , R^{23} , R^{24} 는 H, R^{21} , X^4-R^{21} , $O-R^{40}$, X^4-O-R^{40} 및 R^{40} 에서 선택된다. R^{25} , R^{26} 은 H, R^{21} , X^4-R^{21} , $O-R^{40}$, X^4-O-R^{40} 및 R^{40} 에서 선택된다.

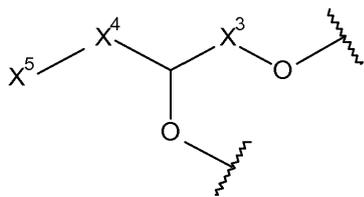
[0084] 제 1 구현예에서 R^{31} 및 R^{32} 는 적어도 하나의 $C_2 \sim C_6$ 폴리옥시알킬렌기 (이하, 폴리알킬렌 옥시드로도 지칭함) 에서 독립적으로 선택되는 1가 기이다. $C_2 \sim C_6$ 폴리옥시알킬렌기는 각각의 알킬렌 옥시드로부터 제조될 수 있다. 바람직하게는 적어도 하나의 $C_2 \sim C_6$ 폴리옥시알킬렌기는 폴리옥시에틸렌 (에틸렌 옥시드로부터 제조됨), 폴리옥시프로필렌 (프로필렌 옥시드로부터 제조됨) 및 폴리옥시부틸렌 (부틸렌 옥시드로부터 제조됨) 에서 선택된다. 보다 바람직하게는 R^{31} , R^{32} 에서의 폴리옥시알킬렌기는 에틸렌 옥시드 및 적어도 하나의 추가 $C_3 \sim C_6$ 알킬렌 옥시드의 공중합체이다. 추가의 알킬렌 옥시드는 바람직하게는 프로필렌 옥시드 및 1,2-부틸렌 옥시드 또는 이의 임의의 이성질체에서 선택된다. 또 다른 바람직한 구현예에서 $C_3 \sim C_4$ 알킬렌 옥시드는 프로필렌 옥시드 (PO) 에서 선택된다. 이러한 경우 EO/PO 공중합체 측쇄가 출발 분자로부터 생성된다. 이러한 에틸렌 옥시드 및 적어도 하나의 추가 알킬렌 옥시드의 공중합체는 랜덤, 블록, 교대 또는 임의의 다른 배열을 가질 수 있다.

[0085] 제 2 구현예에서, 추가의 분지가 요구되는 경우, 추가의 분지가 R^{31} 및/또는 R^{32} 에 존재하여 다중 분지기 $(Z^p)_p(R^{31}R^{32})_{2p}$ 를 형성할 수 있다. 여기서 Z^p 는



[0086]

[0087] 또는



[0088]

[0089] 에서 선택되며, 이는 모두 Z 의 3가 단편이다. 여기서 p 는 2 내지 4 의 정수인데, 이는 출발체에서의 NH 또는 OH 기 당 4, 6 또는 8 개의 분지를 확립하기 위해 2, 3 또는 4 개의 Z 단편이 역제체에 통합될 수 있다는 것을 의미한다. 바람직하게는 p 는 2 또는 3 이고, 가장 바람직하게는 2 이다. 제 1 의 대안에서, 이러한 화합물은 물 과량의 분지화 화합물을 각각의 폴리아민 또는 다가 알코올 출발체와 반응시켜 제조될 수 있다.

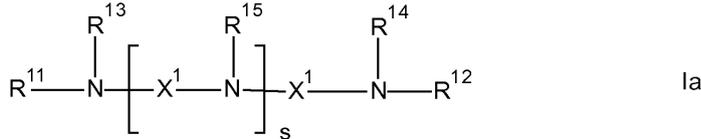
이러한 경우, 분지기는 서로 인접한다. 이는 p 분지기의 양까지 반복될 수 있다. 제 2 의 대안에서 이러한 화합물은, 제 1 단계에서 등몰량까지의 분지화제와 반응시킨 후, 수득한 생성물을 제 2 단계에서 기 X^5 가 형성되도록 적어도 하나의 C_2-C_6 알킬렌 옥시드와 반응시키고, 그런 다음 제 2 단계에서 수득한 생성물을 분지기와 다시 반응시킨 후, 기 R^{31} 및 R^{32} 가 형성되도록 적어도 하나의 C_2-C_6 알킬렌 옥시드와 반응시킴으로써 제조될 수 있다. 이는 또한 p 분지기의 양까지 반복될 수 있다. 여기서 "등몰" 은 모든 NH 또는 OH 기가 분지화제와 반응하는 것을 의미한다.

- [0090] 한 구현예에서 R^{40} 은 히드록실, 알콕시 또는 알콕시카르보닐에 의해 임의 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C_1 - C_{20} 알킬에서 선택된다, 또 다른 구현예에서 R^{40} 은 히드록실, 알콕시 또는 알콕시카르보닐에 의해 임의 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 C_1 - C_{20} 알케닐에서 선택된다. 바람직하게는 R^{40} 은 C_1 - C_{10} 알킬, 보다 더 바람직하게는 C_1 - C_6 알킬, 가장 바람직하게는 메틸, 에틸 또는 프로필이다.
- [0091] X^3 은 0 또는 S 원자에 의해 중단되거나 $O-R^{31}$ 에 의해 치환될 수 있는 선형 또는 분지형 $C_1 \sim C_{12}$ 알칸디일이다. 바람직하게는 X^3 은 $C_1 \sim C_6$ 알칸디일, 보다 바람직하게는 메탄디일, 에탄디일, 프로판디일 또는 부탄디일, 가장 바람직하게는 메탄디일 또는 에탄디일이다.
- [0092] X^4 는 선형 또는 분지형 $C_1 \sim C_{12}$ 알칸디일이다. 바람직하게는 X^3 은 $C_1 \sim C_6$ 알칸디일, 보다 바람직하게는 메탄디일, 에탄디일, 프로판디일 또는 부탄디일, 가장 바람직하게는 메탄디일 또는 에탄디일이다.
- [0093] X^5 는 적어도 하나의 $C_2 \sim C_6$ 폴리옥시알킬렌기 (이하, 폴리알킬렌 옥시드로도 지칭함) 에서 선택되는 2가 기이다. $C_2 \sim C_6$ 폴리옥시알킬렌기는 각각의 알킬렌 옥시드에서 제조될 수 있다. 바람직하게는 적어도 하나의 $C_2 \sim C_6$ 폴리옥시알킬렌기는 폴리옥시에틸렌 (에틸렌 옥시드로부터 제조됨), 폴리옥시프로필렌 (프로필렌 옥시드로부터 제조됨) 및 폴리옥시부틸렌 (부틸렌 옥시드로부터 제조됨) 에서 선택된다. 보다 바람직하게는 X^5 에서의 폴리옥시알킬렌기는 에틸렌 옥시드 및 적어도 하나의 추가 $C_3 \sim C_6$ 알킬렌 옥시드의 공중합체이다. 추가의 알킬렌 옥시드는 바람직하게는 프로필렌 옥시드 및 1,2-부틸렌 옥시드 또는 이의 임의의 이성질체에서 선택된다. 또 다른 바람직한 구현예에서 $C_3 \sim C_4$ 알킬렌 옥시드는 프로필렌 옥시드 (PO) 에서 선택된다. 이러한 경우 EO/PO 공중합체 측쇄는 출발 분자로부터 생성된다. 이러한 에틸렌 옥시드 및 적어도 하나의 추가 알킬렌 옥시드의 공중합체는 랜덤, 블록, 교대 또는 임의의 다른 배열을 가질 수 있다.
- [0094] 본원에서 사용되는 바와 같이, "랜덤" 은 공단량체가 혼합물로부터 중합되며 따라서 그의 공중합 매개변수에 따라 통계적 방식으로 배열되는 것을 의미한다.
- [0095] 본원에서 사용되는 바와 같이, "블록" 은 이후 임의의 사전정의된 순서로 각각의 공단량체의 블록이 형성되도록 공단량체가 서로 중합되는 것을 의미한다. 예를 들어, EO 및 프로필렌 옥시드 (PO) 공단량체에 대해 이러한 블록은 비제한적으로: $-EO_x-PO_y$, $-PO_x-EO_y$, $-EO_x-PO_y-EO_x$, $-PO_x-EO_y-PO_x$ 등일 수 있다. 바람직한 블록-유형 알킬렌 옥시드는 $-PO_x-EO_y$ 및 $-EO_x-PO_y-EO_z$ 이다 (여기서 x 는 2 내지 300 범위이고, y 는 2 내지 300 범위이고, z 는 2 내지 300 범위임).
- [0096] 구리 또는 코발트 전기도금에 대해, R^{31} , R^{32} 및 X^5 에서 알킬렌 옥시드 공중합체 중 에틸렌 옥시드의 함량은 일반적으로 5 내지 95 중량% 일 수 있다. 바람직하게는 R^{31} , R^{32} 및 X^5 에서의 에틸렌 옥시드의 함량은, 모두 첨가제 중 알킬렌 옥시드의 총량을 기준으로 하여 20 내지 80 중량%, 보다 더 바람직하게는 25 내지 70 중량%, 가장 바람직하게는 30 내지 60 중량% 이다 (즉, 폴리아민 또는 다가 알코올 출발체, 및 분지화체에 의한 추가 개질이 없음).
- [0097] 주석 또는 주석 합금 전기도금에 대해, R^{31} , R^{32} 및 X^5 에서 에틸렌 옥시드의 함량은 일반적으로 3 내지 95 중량% 일 수 있다. 바람직하게는 EO 함량은 5 내지 80 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 60 중량%, 보다 더 바람직하게는 50 중량% 미만, 보다 더 바람직하게는 40 중량% 미만, 보다 더 바람직하게는 5 내지 40 중량%, 보다 더 바람직하게는 5 내지 30 중량%, 보다 더 바람직하게는 6 내지 25 중량%, 가장 바람직하게는 8 내지 20 중량% 이다.
- [0098] 일반적으로, 억제 작용제의 분자량 M_w 는 약 500 내지 약 25000 g/mol, 바람직하게는 2000 내지 15000 g/mol 일 수 있다. 한 구현예에서 억제 작용제의 분자량 M_w 는 약 500 내지 약 8000 g/mol, 바람직하게는 약 1000 내지 약 6000 g/mol, 가장 바람직하게는 약 1500 내지 약 3500 g/mol 이다. 또 다른 바람직한 구현예에서 억

제 작용제의 분자량 M_w 는 약 5000 내지 약 20000 g/mol, 특히 약 6000 내지 약 15000 g/mol 이다.

[0099] 제 1 의 바람직한 구현예에서 n 이 0 이고 R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 이 독립적으로 $X^4-N(Z)_2$ 에서 선택되는 식 I 의 화합물이 사용된다. 바람직하게는, X^4 는 메탄디일, 에탄디일 또는 프로판디일에서 선택된다. 가장 바람직하게는 X^4 는 에탄디일이다. 바람직하게는 X^4 는 $C_1 \sim C_6$ 알칸디일, 보다 바람직하게는 $C_1 \sim C_4$ 알칸디일, 가장 바람직하게는 메탄디일, 에탄디일 및 프로판디일에서 선택된다. 이러한 화합물은 트리스(아미노알킬) 아민 예컨대 비제한적으로 트리스(아미노메틸) 아민, 트리스(아미노에틸) 아민, 트리스(아미노프로필) 아민 등으로부터 출발하여 제조될 수 있다.

[0100] 제 2 의 바람직한 구현예에서, 식 Ia 의 화합물:



[0101] 이 사용되는데, 여기서 s 는 0, 1, 2 또는 3, 가장 바람직하게는 0 또는 1 이고; R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 R^{14} 는 Z 에서 선택되고; R^{15} 는 R^{11} 및 R^{40} 에서 선택된다. 이러한 화합물은 대칭 알킬렌디아민, 디알킬렌트리아민 또는 트리알킬렌테트라민, 예컨대 비제한적으로 에틸렌디아민, 디에틸렌트리아민, 트리에틸렌테트라민, 프로필렌디아민, 디프로필렌트리아민, 트리프로필렌테트라민, 메틸 디에틸렌트리아민, 디메틸 트리에틸렌테트라민 등으로부터 출발하여 제조될 수 있다.

[0103] 제 3 의 바람직한 구현예에서, s 가 0, 1, 2 또는 3, 바람직하게는 0 또는 1, 가장 바람직하게는 1 이고; R^{11} 및 R^{12} 가 Z 에서 선택되고; R^{13} 및 R^{14} 가 R^{40} 에서 선택되고; R^{15} 가 R^{11} 또는 R^{40} 에서 선택되는 식 Ia 의 화합물이 사용된다. 이러한 화합물은 대칭적 C_1-C_6 -알킬 치환된 알킬렌디아민, 디알킬렌트리아민 또는 트리알킬렌테트라민, 예컨대 비제한적으로 N,N-디메틸 에틸렌디아민, N,N-디에틸 에틸렌디아민, N,N-디프로필 에틸렌디아민, N,N,N-트리메틸 디에틸렌트리아민 등으로부터 출발하여 제조될 수 있다.

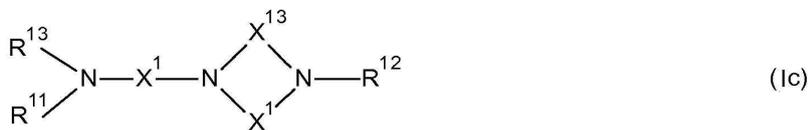
[0104] 제 4 의 바람직한 구현예에서, s 가 0, 1, 2 또는 3, 바람직하게는 0 또는 1, 가장 바람직하게는 0 이고; R^{11} 및 R^{13} 이 Z 에서 선택되고; R^{12} , R^{14} 및 R^{15} 가 R^{40} 에서 선택되는 식 Ia 의 화합물이 사용된다. 이러한 화합물은 비대칭 알킬렌디아민, 디알킬렌트리아민 또는 트리알킬렌테트라민, 예컨대 비제한적으로 디메틸아미노 에틸아민, 디에틸아미노 에틸아민, 디프로필아미노 에틸아민, 디메틸아미노 프로필아민, 디메틸아미노 부틸아민, 트리메틸 디에틸렌트리아민 등으로부터 출발하여 제조될 수 있다.

[0105] 제 5 의 바람직한 구현예에서, 식 Ib 의 화합물:



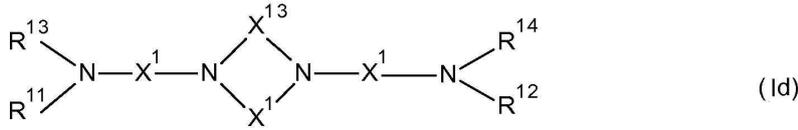
[0106] 이 사용되는데, 여기서 R^{11} 은 Z 에서 선택되고; R^{12} 는 R^{11} 또는 R^{40} 에서 선택된다. 이러한 화합물은 시클릭 아민, 예컨대 비제한적으로 피페라진, 메틸피페라진, 에틸피페라진, 프로필피페라진, 부틸피페라진 등으로부터 출발하여 제조될 수 있다.

[0108] 제 6 의 바람직한 구현예에서, 식 Ic ($n=2$):



[0109]

[0110] 또는 식 Id (n=3) 의 화합물:



[0111]

[0112] 이 사용되는데, 여기서 R¹¹ 은 Z, R¹² 에서 선택되고; R¹³ 및 R¹⁴ 는 R¹¹ 또는 R⁴⁰, 바람직하게는 R¹¹ 에서 선택된다. 이러한 화합물은 아미노알킬화 시클릭 아민, 예컨대 비제한적으로 비스아미노에틸 피페라진, 비스아미노프로필 피페라진, 비스아미노부틸 피페라진 등으로부터 출발하여 제조될 수 있다.

[0113] 제 7 의 바람직한 구현예에서, n 이 0 이고, R¹¹, R¹² 및 R¹³ 이 독립적으로 Z 에서 선택되는 식 I 의 화합물이 사용된다. 바람직하게는 X⁴ 는 C₁ ~ C₆ 알칸디일, 보다 바람직하게는 C₁ ~ C₄ 알칸디일, 가장 바람직하게는 메탄디일, 에탄디일 및 프로판디일에서 선택된다. 이러한 화합물은 트리알칸올아민, 예컨대 비제한적으로 트리메탄올아민, 트리에탄올아민, 트리프로판올아민 등으로부터 출발하여 제조될 수 있다.

[0114] 제 8 의 바람직한 구현예에서, m 이 0, 1, 2 또는 3 이고, R²¹, R²², R²³, R²⁴ 및 R²⁵ 가 독립적으로 X⁴-O-Z 에서 선택되는 식 II 의 화합물이 사용된다. 바람직하게는 X⁴ 는 C₁ ~ C₄ 알칸디일, 보다 바람직하게는 메탄디일, 에탄디일 또는 프로판디일, 가장 바람직하게는 메탄디일에서 선택된다. m=1, 2 또는 3 에 대해, 바람직하게는 X² 는 (CH₂)_p-O-(CH₂)_r 에서 선택된다 (여기서 p 및 r 은 독립적으로 1, 2 또는 3, 바람직하게는 1 또는 2 에서 선택됨). 가장 바람직하게는 p 는 r 과 동일하다. 이러한 화합물은 펜타에리트리톨 (m=0), 비스펜타에리트리톨 (m=1) 또는 트리스펜타에리트리톨 (m=2) 등으로부터 출발하여 제조될 수 있다.

[0115] 제 9 의 바람직한 구현예에서, m 이 0, 1 또는 2, 바람직하게는 1 이고; X² 가 화학 결합 또는 C₁ ~ C₄ 알칸디일, 바람직하게는 화학 결합 또는 메탄디일, 가장 바람직하게는 화학 결합이고; R²¹, R²² 및 R³¹ 또는 R³², 또는 R³¹ 및 R³² 둘 모두가 다중 분지기 (Z^p)_p(R³¹, R³²)_{2p} 를 형성하기 위한 추가의 분지기인 식 II 의 화합물이 사용된다. 이러한 화합물은 다가 알코올, 예컨대 비제한적으로 글리콜 또는 글리세롤 (과량의 분지화제와 반응한 후, 알킬렌 옥시드(들) 와 반응하여 최종 억제 작용제를 형성함) 로부터 출발하여 제조될 수 있다. 다가 알코올과 분지화제 사이의 몰비는 바람직하게는 1: 2 내지 1:20, 가장 바람직하게는 1:5 내지 1:15 이다.

[0116] 제 10 의 바람직한 구현예에서, n 이 1, 2 또는 3 이고; R¹¹, R¹², R¹³ 및 R¹⁴ 가 X⁵-Z 인 식 I 의 화합물이 사용된다. 바람직하게는 X⁵ 및 Z 는 독립적으로 에틸렌 옥시드와 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드, 또는 이의 조합의 공중합체에서 선택된다. 바람직하게는 X⁵ 및 Z 는 2 내지 100, 보다 바람직하게는 4 내지 70 의 알콕시화도를 갖는다. 바람직하게는 X⁵ 및 Z 의 전체 알콕시화도는 4 내지 200, 보다 바람직하게는 10 내지 140 이다. 이러한 화합물은 먼저 폴리아민 출발체를 적어도 하나의 C₂ ~ C₄ 알킬렌 옥시드의 제 1 부분과 반응시켜 제 1 옥시알킬렌기 X⁵ 를 형성시킴으로써 제조될 수 있다. 제 2 단계에서 생성물은 분지화제와 반응한 후, 적어도 하나의 C₂ ~ C₄ 알킬렌 옥시드의 제 2 부분과 추가 반응하여 제 2 및 3 의 옥시알킬렌기 R³¹ 및 R³² 가 형성된다. 적어도 하나의 C₂ ~ C₄ 알킬렌 옥시드의 제 1 부분 및 제 2 부분은 동일하거나 상이한 조성을 가질 수 있다. 바람직하게는 R³¹, R³² 및 X⁵ 는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 또는 이의 조합으로부터 제조된다. 한 대안에서 제 1 부분은 에틸렌 옥시드로부터 제조되고 제 2 부분은 프로필렌 옥시드로부터 제조된다. 또 다른 대안에서 제 1 부분은 프로필렌 옥시드로부터 제조되고 제 2 부분은 에틸렌 옥시드로부터 제조된다. 또 다른 대안에서 제 1 부분은 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 조합으로부터 제조되고 제 2 부분은 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 조합으로부터 제조된다. 이러한 화합물은 상기 기재한 임의의 폴리아민 출발체로부터 출발하여 제조될 수 있다.

[0117] 제 11 의 바람직한 구현예에서, m 이 1, 2 또는 3 이고; R²¹, R²², R²³, R²⁴, R²⁵ 및 R²⁶ 이 X⁵-Z 인 식 II 의 화합

물이 사용된다. 바람직하게는 X^5 및 Z 는 독립적으로 에틸렌 옥시드와 프로필렌 옥시드, 부틸렌 옥시드, 또는 이의 조합의 공중합체에서 선택된다. 바람직하게는 X^5 및 Z 는 2 내지 100, 보다 바람직하게는 4 내지 70 의 알콕시화도를 갖는다. 바람직하게는 X^5 및 Z 의 전체 알콕시화도는 4 내지 200, 보다 바람직하게는 10 내지 140 이다. 이러한 화합물은 먼저 다가 알코올 출발체를 적어도 하나의 $C_2 \sim C_4$ 알킬렌 옥시드의 제 1 부분과 반응시켜 제 1 옥시알킬렌기 X^5 를 형성시킴으로써 제조될 수 있다. 제 2 단계에서 생성물은 분지 화제와 반응한 후, 적어도 하나의 $C_2 \sim C_4$ 알킬렌 옥시드의 제 2 부분과 추가 반응하여 제 2 및 3 의 옥시알킬렌기 R^{31} 및 R^{32} 가 형성된다. 적어도 하나의 $C_2 \sim C_4$ 알킬렌 옥시드의 제 1 부분 및 제 2 부분은 동일하거나 상이한 조성을 가질 수 있다. 바람직하게는 R^{31} , R^{32} 및 X^5 는 에틸렌 옥시드, 프로필렌 옥시드 또는 이의 조합으로부터 제조된다. 한 대안에서 제 1 부분은 에틸렌 옥시드로부터 제조되고 제 2 부분은 프로필렌 옥시드로부터 제조된다. 또 다른 대안에서 제 1 부분은 프로필렌 옥시드로부터 제조되고 제 2 부분은 에틸렌 옥시드로부터 제조된다. 또 다른 대안에서 제 1 부분은 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 조합으로부터 제조되고 제 2 부분은 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 조합으로부터 제조된다. 제 1 및 제 2 부분에서의 하나 이상의 알킬렌 옥시드의 임의의 다른 조합이 유리하게 사용될 수 있다. 이러한 화합물은 상기 기재한 임의의 다가 알코올 출발체로부터 출발하여 제조될 수 있다.

- [0118] 추가의 유용한 폴리아민 출발체는 본원에 참조로 포함되는 미공개 유럽 특허 출원 번호 16194900.3 에 기재되어 있다.
- [0119] 도금 배쓰
- [0120] 광범위하게 다양한 금속 도금 배쓰가 본 발명에 사용될 수 있다. 금속 전기도금 배쓰는 전형적으로 금속 이온 공급원, 전해질 및 억제 작용제를 함유한다.
- [0121] 도금 배쓰는 전형적으로 수성이다. 용어 "수성" 은 도금 배쓰가 수계 (water based) 라는 것을 의미한다. 물은 광범위한 양으로 존재할 수 있다. 증류수, 탈이온수 또는 수돗물과 같은 임의 유형의 물이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 도금 배쓰는 물 중 본원에 기재된 화합물의 용액이다. 바람직하게는 물은 전자급 탈이온수이다.
- [0122] 금속 이온 공급원은 전기도금 배쓰에 충분한 양으로 침착되도록, 즉 전기도금 배쓰에 적어도 부분적으로 가용성이도록 금속 이온을 방출할 수 있는 임의의 화합물일 수 있다. 적합한 금속 이온은 주석, 은 (임의로는 주석과 조합된), 구리 및 코발트를 비제한적으로 포함한다. 바람직한 구현예에서, 금속은 구리 또는 코발트를 포함하거나 그로 이루어진다. 특히 바람직한 금속은 구리를 포함하거나 그로 이루어진다. 다른 바람직한 구현예에서, 금속은 구리를 포함하며, 0.1 g/l 미만, 바람직하게는 0.01 g/l 미만의 양으로 주석을 포함하고, 가장 바람직하게는 주석을 포함하지 않는다.
- [0123] 금속 이온 공급원이 100% 의 금속 이온이 방출되도록 도금 배쓰에 가용성인 것이 바람직하다. 적합한 금속 이온 공급원은 금속 염이며, 금속 술페이트, 금속 할라이드, 금속 아세테이트, 금속 니트레이트, 금속 플루오로보레이트, 금속 알킬술포네이트, 금속 아릴술포네이트, 금속 술포메이트, 금속 글루코네이트 등을 비제한적으로 포함한다. 금속이 구리인 것이 바람직하다. 구리 이온의 공급원이 구리 술페이트, 구리 클로라이드, 구리 아세테이트, 구리 시트레이트, 구리 니트레이트, 구리 플루오로보레이트, 구리 메탄 술포네이트, 구리 페닐술포네이트 및 구리 p-톨루엔 술포네이트인 것이 또한 바람직하다. 구리 술페이트 펜타히드레이트 및 구리 메탄 술포네이트가 특히 바람직하다. 이러한 금속 염은 일반적으로 시판되며 추가 정제 없이 사용될 수 있다.
- [0124] 금속 전기도금 외에 조성물은 금속 함유 층의 무전해 침착에 사용될 수 있다. 조성물은 특히 Ni, Co, Mo, W 및/또는 Re 를 함유하는 배리어 층의 침착에 사용될 수 있다. 이러한 경우, 금속 이온 외에, III 및 V 족의 추가 원소, 특히 B 및 P 가 무전해 침착용 조성물에 존재할 수 있어, 그에 따라 금속과 공동 침착될 수 있다.
- [0125] 금속 이온 공급원은 본 발명에서 기판 상의 전기도금을 위한 충분한 금속 이온을 제공하는 임의의 양으로 사용될 수 있다.
- [0126] 금속이 구리인 경우, 이는 전형적으로 도금 용액의 약 1 내지 약 300 g/l 범위의 양으로 존재한다. 일반적으로 억제제는 낮은 구리, 중간 구리 및 높은 구리 배쓰에서 유용하다. 낮은 구리는 약 1 내지 약 20 g/l

의 구리 농도를 의미한다.

- [0127] 금속이 주석인 경우, 주석 염은 전형적으로 도금 용액의 약 1 내지 약 300 g/l 범위의 양으로 존재한다. 바람직한 구현예에서 도금 용액은 납을 포함하지 않는데, 즉, 이는 1 중량% 납, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 미만, 보다 더 바람직하게는 0.2 중량% 미만의 납을 함유하고, 보다 더욱 바람직하게는 납을 함유하지 않는다. 또 다른 바람직한 구현예에서 도금 용액은 본질적으로 구리를 포함하지 않는데, 즉, 이는 1 중량% 구리, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 미만, 보다 더 바람직하게는 0.01 중량% 미만의 구리를 함유하고, 보다 더욱 바람직하게는 구리를 함유하지 않는다. 임의로는, 주석 도금 배스는 하나 이상의 합금 금속 이온을 함유할 수 있다. 적합한 합금 금속은, 은, 금, 구리, 비스무트, 인듐, 아연, 안티몬, 망간 및 이의 혼합물을 비제한적으로 포함한다. 바람직한 합금 금속은 은, 구리, 비스무트, 인듐 및 이의 혼합물이고, 가장 바람직하게는 은이다.
- [0128] 또한 금속 염의 혼합물은 본 발명에 따라 전기도금될 수 있다. 따라서, 약 2 중량% 이하의 주석을 갖는 구리-주석과 같은 합금이 본 발명에 따라 유리하게 도금될 수 있다. 이러한 혼합물 중의 각각의 금속 염의 양은 도금되는 특정 합금에 따라 좌우되며 당업자에게 잘 알려져 있다.
- [0129] 일반적으로, 본 발명에 따른 억제 작용제 중 적어도 하나 및 금속 이온 외에, 본 발명의 금속 전기도금 조성물은 바람직하게는 전해질, 즉 산성 또는 알칼리성 전해질, 금속 이온, 임의로는 할라이드 이온의 하나 이상의 공급원, 및 임의로는 가속제 및/또는 레벨러와 같은 다른 첨가제를 포함한다.
- [0130] 본 발명의 전기도금 배스는 성분을 임의의 순서로 배합하여 제조될 수 있다. 금속 염, 물, 전해질 및 임의의 할라이드 이온 공급원과 같은 무기 성분을 먼저 배스 용기에 첨가한 후, 레벨링제, 가속제, 억제제, 계면활성제 등과 같은 유기 성분을 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0131] 전형적으로, 본 발명의 도금 배스는 10 내지 65°C 또는 그 이상의 임의의 온도에서 사용될 수 있다. 도금 배스의 온도가 10 내지 35°C 인 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 15 내지 30°C 이다.
- [0132] 적합한 전해질은, 예컨대 황산, 아세트산, 플루오로붕산, 알킬술폰산 예컨대 메탄술폰산, 에탄술폰산, 프로판술폰산 및 트리플루오로메탄 술폰산, 아릴술폰산 예컨대 페닐 술폰산 및 톨루엔술폰산, 술팜산, 염산, 인산, 테트라알킬암모늄 히드록시드, 바람직하게는 테트라메틸암모늄 히드록시드, 소듐 히드록시드, 포타슘 히드록시드 등을 비제한적으로 포함한다. 특정 구현예에서 전해질은 피로인산을 포함하지 않는다. 산은 전형적으로 약 1 내지 약 300 g/l 범위의 양으로 존재한다. 도금 배스는 높은, 중간 또는 낮은 산 배스일 수 있다. 낮은 산 배스는 통상 15 g/l 미만의 농도로 하나 이상의 산을 포함한다. 산성 도금 배스의 pH 는 통상 5 미만, 바람직하게는 4 미만, 보다 더 바람직하게는 3 미만, 가장 바람직하게는 2 미만이다. 알칼리성 전해질은 전형적으로 약 0.1 내지 약 20 g/l 의 양으로, 또는 각각 8 내지 13 의 pH, 보다 전형적으로 9 내지 12 의 pH 가 산출되도록 존재한다.
- [0133] 이러한 전해질은 임의로는 할라이드 이온, 예컨대 금속 염화물, 바람직하게는 구리 염화물에서와 같은 염화물 이온의 공급원, 또는 염산을 함유할 수 있다. 약 0 내지 약 500 ppm 과 같은 광범위한 할라이드 이온 농도가 본 발명에서 사용될 수 있다. 전형적으로, 할라이드 이온 농도는 도금 배스를 기준으로 약 10 내지 약 100 ppm 범위이다. 전해질이 황산 또는 메탄술폰산인 것이 바람직하고, 바람직하게는 황산 또는 메탄술폰산 및 염화물 이온 공급원의 혼합물이다. 본 발명에서 유용한 할라이드 이온의 공급원 및 산은 일반적으로 시판되며 추가 정제 없이 사용될 수 있다.
- [0134] 특정 구현예에서 본 발명의 억제제는 전형적으로 약 2-15 g/l 산 예컨대 황산 및 전형적으로 약 10-400 중량 ppm 범위의 할라이드 이온과, 바람직하게는 염화물 이온과 조합으로, 전형적으로 약 20 g/l 미만의 구리 이온을 함유하는 낮은 구리 전해질 조성물에서 사용될 수 있다.
- [0135] 특히 구리 전기도금을 위한 다른 첨가제
- [0136] 본 발명에 따른 전기도금 배스는 하나 이상의 선택적 첨가제를 포함할 수 있다. 이러한 선택적 첨가제는, 가속제, 다른 억제제, 레벨러, 계면활성제 등을 비제한적으로 포함한다.
- [0137] 임의의 가속제가 본 발명에 따른 도금 배스에서 유리하게 사용될 수 있다. 본 발명에서 유용한 가속제는 하나 이상의 황 원자 및 술폰산/포스폰산 또는 이의 염을 포함하는 화합물을 비제한적으로 포함한다. 바람직하게는 조성물은 적어도 하나의 가속제를 추가로 포함한다.

- [0138] 바람직한 가속제는 일반 구조 $MO_3X-R^{21}-(S)_n-R^{22}$ 를 가지며:
- [0139] - M 은 수소 또는 알칼리 금속 (바람직하게는 Na 또는 K) 이고,
- [0140] - X 는 P 또는 S 이고,
- [0141] - n = 1 ~ 6 이고,
- [0142] - R^{21} 은 C_1-C_8 알킬기 또는 헤테로알킬기, 아릴기 또는 헤테로방향족기에서 선택된다. 헤테로알킬기는 하나 이상의 헤테로원자 (N, S, O) 및 1-12 개의 탄소를 가질 것이다. 카르보시클릭 아릴기는 전형적인 아릴기, 예컨대 페닐, 나프틸이다. 헤테로방향족기는 또한 적합한 아릴기이며 하나 이상의 N,O 또는 S 원자 및 1-3 개의 별개 또는 융합된 고리를 함유한다.
- [0143] - R^{22} 는 H 또는 $(-S-R^{21'}XO_3M)$ 에서 선택되고, 여기서 $R^{21'}$ 은 R^{21} 과 동일하거나 상이하다.
- [0144] 보다 특히, 유용한 가속제는 하기 식의 것들을 포함한다:
- [0145] $MO_3S-R^{21}-SH$
- [0146] $MO_3S-R^{21}-S-S-R^{21'}-SO_3M$
- [0147] $MO_3S-Ar-S-S-Ar-SO_3M$
- [0148] 여기서 R^{21} 은 상기 정의한 바와 같고, Ar 은 아릴이다.
- [0149] 특히 바람직한 가속제는 하기의 것이다:
- [0150] - SPS: 비스-(3-술포프로필)-디설피드 디소듐 염
- [0151] - MPS: 3-머캅토-1-프로판술포산, 소듐 염
- [0152] 단독으로 또는 혼합물로 사용되는 가속제의 다른 예는: MES (2-머캅토에탄술포산, 소듐 염); DPS (N,N-디메틸디티오카르바미산 (3-술포프로필에스테르), 소듐 염); UPS (3-[(아미노-이미노메틸)-티오]-1-프로필술포산); ZPS (3-(2-벤즈티아졸릴티오)-1-프로판술포산, 소듐 염); 3-머캅토-프로필술포산-(3-술포프로필)에스테르; 메틸-(ω -술포프로필)-디설피드, 디소듐 염; 메틸-(ω -술포프로필)-트리설피드, 디소듐 염을 비제한적으로 포함한다.
- [0153] 이러한 가속제는 전형적으로, 도금 배스의 총 중량을 기준으로 약 0.1 ppm 내지 약 3000 ppm 의 양으로 사용된다. 본 발명에서 유용한 가속제의 특히 적합한 양은 1 내지 500 ppm 이고, 보다 특히 2 내지 100 ppm 이다.
- [0154] 임의의 추가적인 억제제가 본 발명에서 유리하게 사용될 수 있다. 본 발명에서 유용한 억제제는 중합체 물질, 특히 헤테로원자 치환, 보다 특히 산소 치환을 갖는 것들을 비제한적으로 포함한다. 억제제가 폴리알킬렌옥시드인 것이 바람직하다. 적합한 억제제는 폴리에틸렌 글리콜 공중합체, 특히 폴리에틸렌 글리콜 폴리프로필렌 글리콜 공중합체를 포함한다. 적합한 억제제의 에틸렌 옥시드 및 프로필렌 옥시드의 배열은 블록, 교대, 구배 또는 랜덤일 수 있다. 폴리알킬렌 글리콜은 추가의 알킬렌 옥시드 빌딩 블록 예컨대 부틸렌 옥시드를 포함할 수 있다. 바람직하게는, 적합한 억제제의 적합한 분자량은 약 2000 g/mol 을 초과한다. 적합한 폴리알킬렌 글리콜의 출발 분자는 알킬 알코올 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올, n-부탄올 등, 아릴 알코올 예컨대 페놀 및 비스페놀, 알크아릴 알코올 예컨대 벤질 알코올, 폴리올 출발체 예컨대 글리콜, 글리세린, 트리메틸올 프로판, 펜타에리트리톨, 소르비톨, 카르보히드레이트 예컨대 사카로오스 등, 아민 및 올리고아민 예컨대 알킬 아민, 아릴 아민 예컨대 아닐린, 트리에탄올 아민, 에틸렌 디아민 등, 아마이드, 락탐, 헤테로시클릭 아민 예컨대 이미다졸 및 카르복실산일 수 있다. 임의로는, 폴리알킬렌 글리콜 억제제는 술페이트, 술포네이트, 암모늄 등과 같은 이온성기에 의해 작용화될 수 있다.
- [0155] 추가의 억제제가 사용되는 경우, 이들은 전형적으로 배스 중량을 기준으로 약 1 내지 약 10,000 ppm 범위, 바람직하게는 약 5 내지 약 10,000 ppm 범위의 양으로 존재한다.
- [0156] 레벨링제가 본 발명에 따른 금속 도금 배스에서 유리하게 사용될 수 있다. 용어 "레벨링제 (leveling agent)" 및 "레벨러 (leveler)" 는 본원에서 동의어로 사용된다. 바람직하게는 조성물은 적어도 하나의 레

벨링제를 추가로 포함한다.

[0157] 적합한 레벨링제는, 폴리에틸렌 이민 및 이의 유도체, 4차화 폴리에틸렌 이민, 폴리글리신, 폴리(알릴아민), 폴리아닐린, 폴리우레아, 폴리아크릴아미드, 폴리(벨라민-코-포름알데히드), 아민과 에피클로로히드린의 반응 생성물, 아민, 에피클로로히드린 및 폴리알킬렌 옥시드의 반응 생성물, 아민과 폴리에폭시드의 반응 생성물, 폴리비닐피리딘, 폴리비닐이미다졸 (예를 들어 WO11151785 A1 에서 기재된 바와 같음), 폴리비닐피롤리돈, 폴리아미노아미드 (예를 들어 WO11064154A2 및 WO14072885 A2 에서 기재된 바와 같은), 또는 이의 공중합체, 니그로신, 펜타메틸-파라-로자닐린 히드로할라이드, 헥사메틸-파라로자닐린 히드로할라이드, 디- 또는 트리알칸올아민 및 그의 유도체 (WO 2010/069810 에서 기재된 바와 같음), 및 바이구아니드 (WO12085811 A1 에서 기재된 바와 같음) 중 하나 이상을 비제한적으로 포함한다.

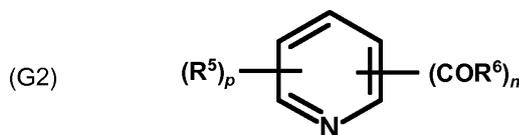
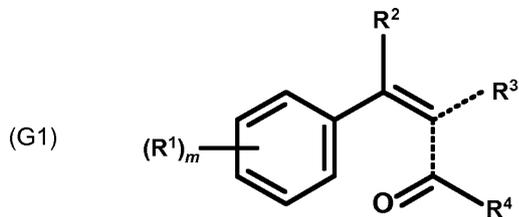
[0158] 또한 식 N-R-S 의 작용기를 함유하는 화합물이 레벨링제로서 사용될 수 있으며, 여기서 R 은 치환된 알킬, 미치환 알킬, 치환된 아릴 또는 미치환 아릴이다. 전형적으로, 알킬기는 (C₁-C₆)알킬이고, 바람직하게는 (C₁-C₄)알킬이다. 일반적으로, 아릴기는 (C₆-C₂₀)아릴, 바람직하게는 (C₆-C₁₀)아릴을 포함한다. 이러한 아릴기는 또한 헤테로원자, 예컨대 황, 질소 및 산소를 포함할 수 있다. 아릴기가 페닐 또는 나프틸인 것이 바람직하다. 식 N-R-S 의 작용기를 함유하는 화합물은 일반적으로 공지되어 있고, 일반적으로 시판되며 추가 정제 없이 사용될 수 있다. N-R-S 작용기를 함유하는 이러한 화합물에서, 황 ("S") 및/또는 질소 ("N") 는 단일 또는 이중 결합으로 이러한 화합물에 부착될 수 있다. 황이 단일 결합으로 이러한 화합물에 부착되는 경우, 황은 또 다른 치환기, 예컨대 비제한적으로 수소, (C₁-C₁₂)알킬, (C₂-C₁₂)알케닐, (C₆-C₂₀)아릴, (C₁-C₁₂)알킬티오, (C₂-C₁₂)알케닐티오, (C₆-C₂₀)아릴티오 등을 가질 것이다. 마찬가지로, 질소는 하나 이상의 치환기, 예컨대 비제한적으로 수소, (C₁-C₁₂)알킬, (C₂-C₁₂)알케닐, (C₇-C₁₀)아릴 등을 가질 것이다. N-R-S 작용기는 비시클릭 또는 시클릭일 수 있다. 시클릭 N-R-S 작용기를 함유하는 화합물은 고리계 내에 질소 또는 황, 또는 질소와 황 모두를 갖는 것들을 포함한다.

[0159] 일반적으로, 전기도금 배스에서 레벨링제의 총량은 도금 배스의 총 중량을 기준으로 0.5 ppm 내지 10000 ppm 이다. 본 발명에 따른 레벨링제는 전형적으로 도금 배스의 총 중량을 기준으로, 더 크거나 더 적은 양이 사용될 수 있으나, 약 0.1 ppm 내지 약 1000 ppm, 보다 전형적으로 1 내지 100 ppm 의 총량으로 사용된다.

[0160] Cu 도금 금속에 대해 원하는 표면 마감을 제공하기 위해 다양한 추가 첨가제가 전형적으로 배스에서 사용될 수 있다. 통상 하나 초과 첨가제가 원하는 기능을 형성하는 각 첨가제와 사용된다. 유리하게는, 전기도금 배스는 가속제, 레벨러, 할라이드 이온의 공급원, 결정립 미세화제 및 이의 혼합물 중 하나 이상을 함유할 수 있다. 가장 바람직하게는, 전기도금 배스는 본 발명에 따른 억제제에 추가하여 가속제 및 레벨러 모두를 함유한다. 다른 첨가제가 또한 본 발명의 전기도금 배스에 적합하게 사용될 수 있다.

[0161] 특히 주석 또는 주석 합금 전기도금에 대한 다른 첨가제

[0162] 주석 또는 주석 합금 전기도금 배스는 결정립 미세화제를 추가로 함유할 수 있다. 결정립 미세화제는 식 G1 또는 G2 의 화합물에서 선택될 수 있으며:



[0163]

[0164] 식 중에서, 각각의 R¹ 은 독립적으로 C₁ ~ C₆ 알킬, C₁ ~ C₆ 알콕시, 히드록시 또는 할로젠이고; R² 및 R³ 은 독

립적으로 H 및 C₁ ~ C₆ 알킬에서 선택되고; R⁴ 는 H, OH, C₁ ~ C₆ 알킬 또는 C₁ ~ C₆ 알콕시이고; m 은 0 내지 2 의 정수이고; 각각의 R⁵ 는 독립적으로 C₁ ~ C₆ 알킬이고; 각각의 R⁶ 은 독립적으로 H, OH, C₁ ~ C₆ 알킬, 또는 C₁ ~ C₆ 알콕시에서 선택되고; n 은 1 또는 2 이고; p 는 0, 1 또는 2 이다.

[0165] 바람직하게는, 각각의 R¹ 은 독립적으로 C₁ ~ C₆ 알킬, C₁ ~ C₃ 알콕시 또는 히드록시, 보다 바람직하게는 C₁ ~ C₄ 알킬, C₁ ~ C₂ 알콕시 또는 히드록시이다. R² 및 R³ 이 독립적으로 H 및 C₁ ~ C₃ 알킬, 보다 바람직하게는 H 및 메틸에서 선택되는 것이 바람직하다. 바람직하게는, R⁴ 는 H, OH, C₁ ~ C₄ 알킬 또는 C₁ ~ C₄ 알콕시이고, 보다 바람직하게는 H, OH 또는 C₁ ~ C₄ 알킬이다. R⁵ 가 C₁ ~ C₄ 알킬, 보다 바람직하게는 C₁ ~ C₃ 알킬인 것이 바람직하다. 각각의 R⁶ 은 바람직하게는 H, OH 또는 C₁ ~ C₆ 알킬, 보다 바람직하게는 H, OH 또는 C₁ ~ C₃ 알킬, 보다 더 바람직하게는 H 또는 OH 에서 선택된다. m 이 0 또는 1, 보다 바람직하게는 m 이 0 인 것이 바람직하다. 바람직하게는, n 은 1 이다. p 가 0 또는 1, 보다 바람직하게는 p 가 0 인 것이 바람직하다. 2 종의 상이한 식 1 의 결정립 미세화제, 2 종의 상이한 식 2 의 결정립 미세화제, 또는 식 1 의 결정립 미세화제 및 식 2 의 결정립 미세화제의 혼합물과 같은 결정립 미세화제의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0166] 이러한 결정립 미세화제로서 유용한 예시적 화합물은, 신남산, 신남알데히드, 벤질리덴 아세톤, 피콜린산, 피리딘디카르복실산, 피리딘카르복스알데히드, 피리딘디카르복스알데히드 또는 이의 혼합물을 비제한적으로 포함한다. 바람직한 결정립 미세화제는 벤잘아세톤, 4-메톡시 벤즈알데히드, 벤질피리딘-3-카르복실레이트 및 1,10-페난트롤린을 포함한다.

[0167] 추가의 결정립 미세화제는 α, β-불포화 지방족 카르보닐 화합물에서 선택될 수 있다. 적합한 α, β-불포화 지방족 카르보닐 화합물은, α, β-불포화 카르복실산, α, β-불포화 카르복실산 에스테르, α, β-불포화 아미드 및 α, β-불포화 알데히드를 비제한적으로 포함한다. 바람직하게는, 이러한 결정립 미세화제는 α, β-불포화 카르복실산, α, β-불포화 카르복실산 에스테르 및 α, β-불포화 알데히드, 보다 바람직하게는 α, β-불포화 카르복실산 및 α, β-불포화 알데히드에서 선택된다. 예시적인 α, β-불포화 지방족 카르보닐 화합물은 (메트)아크릴산, 크로톤산, C ~ C6 알킬 (메트)아크릴레이트, (메트)아크릴아미드, C₁ ~ C₆ 알킬 크로토네이트, 크로톤아미드, 크로톤알데히드, (메트)아크롤레인 또는 이의 혼합물을 포함한다. 바람직한 α, β-불포화 지방족 카르보닐 화합물은 (메트)아크릴산, 크로톤산, 크로톤알데히드, (메트)아크릴알데히드 또는 이의 혼합물이다.

[0168] 한 구현예에서, 결정립 미세화제는 0.0001 내지 0.045 g/l 의 양으로 도금 배스에 존재할 수 있다. 바람직하게는, 결정립 미세화제는 0.0001 내지 0.04 g/l 의 양, 보다 바람직하게는 0.0001 내지 0.035 g/l 의 양, 보다 더 바람직하게는 0.0001 내지 0.03 g/l 의 양으로 존재한다. 결정립 미세화제로서 유용한 화합물은 일반적으로 다양한 공급처에서 시판되며 그 자체로 사용될 수 있거나 추가 정제될 수 있다.

[0169] 또 다른 보다 바람직한 구현예에서, 주석 또는 주석 합금 전기도금을 위한 조성물은 단일 결정립 미세화제, 보다 바람직하게는 α, β-불포화 지방족 카르보닐 화합물이 아닌 단일 결정립 미세화제를 포함하고, 가장 바람직하게는 본질적으로 결정립 미세화제를 포함하지 않거나 결정립 미세화제를 전혀 포함하지 않는다. 놀랍게도, 특히, 50 μm 미만의 애퍼처 크기를 갖는 오목한 피처를 충전하기 위해서는, 임의의 결정립 미세화제를 사용할 필요가 없으나 억제 작용제가 임의의 결정립 미세화제를 사용하지 않고도 양호한 동일평면성을 이끌어낸다는 것이 발견되었다.

[0170] 본 발명의 조성물은 임의로는 추가 첨가제, 예컨대 산화방지제, 유기 용매, 착화제 및 이의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0171] 산화방지제는 임의로는 금속, 특히 가용성, 2가 상태의 주석을 유지하는 것을 돕기 위해 본 발명의 조성물에 첨가될 수 있다. 하나 이상의 산화방지제가 본 발명의 조성물에 사용되는 것이 바람직하다. 예시적인 산화방지제는, 히드로퀴논 및 히드록시화 및/또는 알콕시화 방향족 화합물 (이러한 방향족 화합물의 술폰산 유도체 포함) 을 비제한적으로 포함하며, 바람직하게는 하기의 것이다: 히드로퀴논; 메틸히드로퀴논; 레조르시놀; 카테콜; 1,2,3-트리히드록시벤젠; 1,2-디히드록시벤젠-4-술폰산; 1,2-디히드록시벤젠-3,5-디술폰산; 1,4-디히드록시벤젠-2-술폰산; 1,4-디히드록시벤젠-2,5-디술폰산; 2,4-디히드록시벤젠 술폰산 및 p-메톡시페놀. 이러

한 산화방지제는 US 4,871,429 에 개시되어 있다. 다른 적합한 산화방지제 또는 환원제는, 바나듐 화합물, 예컨대 바나딜아세틸아세토네이트, 바나듐 트리아세틸아세토네이트, 바나듐 할라이드, 바나듐 옥시할라이드, 바나듐 알콕시드 및 바나딜 알콕시드를 비제한적으로 포함한다. 이러한 환원제의 농도는 당업자에게 잘 공지되어 있으나, 전형적으로 0.1 내지 10 g/l, 바람직하게는 1 내지 5 g/l 범위이다. 이러한 산화방지제는 일반적으로 다양한 공급처에서 시판된다.

[0172] 주석 또는 주석 합금 전기도금 배스는 주석 및/또는 조성물에 존재하는 임의의 다른 금속을 착화시키기 위한 착화제를 추가로 함유할 수 있다. 전형적인 착화제는 3,6-디티아-1,8-옥탄디올이다. 전형적인 착화제는 폴리옥시 모노카르복실산, 폴리카르복실산, 아미노카르복실산, 락톤 화합물 및 이의 염이다. 다른 착화제는 US 7628903, JP 4296358 B2, EP 0854206 A 및 US 8980077 B2 에 개시된 바와 같은 티오우레아, 티올 또는 티오에테르와 같은 유기 티오화합물이다.

[0173] 방법

[0174] 본 발명의 한 구현예에 따르면 상기 기재한 바와 같은 조성물을 포함하는 금속 도금 배스는 30 나노미터 이하의 애퍼처 크기를 갖는 피처를 포함하는 기판 상에 금속을 침착시키는데 사용된다.

[0175] 본 발명의 추가 구현예는 하기에 의해 기판 상에 금속 층을 침착시키는 방법이다:

[0176] a) 본 발명에 따른 조성물을 포함하는 금속 도금 배스를 기판과 접촉시킴, 및

[0177] b) 금속 층을 기판에 침착시키기에 충분한 시간 동안 기판에 전류를 인가함.

[0178] 본 발명은 다양한 기판, 특히 서브마이크론 및 다양한 크기의 애퍼처를 갖는 기판 상에 금속 층, 특히 구리 층을 침착시키는데 유용하다. 예를 들어, 본 발명은 작은 직경의 비아, 트렌치 또는 다른 애퍼처를 갖는 반도체 소자와 같은 집적 회로 기판 상에 구리를 침착시키기에 특히 적합하다. 한 구현예에서, 반도체 소자는 본 발명에 따라 도금된다. 이러한 반도체 소자는 집적 회로의 제조에 사용되는 웨이퍼를 비제한적으로 포함한다.

[0179] 바람직하게는 기판은 서브마이크로미터 크기의 피처를 포함하고, 침착은 서브마이크로미터 크기의 피처를 충전하기 위해 수행된다. 가장 바람직하게는 서브마이크로미터 크기 피처는 1 내지 30 나노미터의 (유효) 애퍼처 크기 및/또는 4 이상의 중형비를 갖는다. 보다 바람직하게는, 피처는 25 나노미터 이하, 가장 바람직하게는 20 나노미터 이하의 애퍼처 크기를 갖는다.

[0180] 본 발명에 따른 애퍼처 크기는 도금 전, 즉 구리 시드 침착 이후의 피처의 최소 직경 또는 자유 거리를 의미한다. 용어 "애퍼처" 및 "개구부" 는 본원에서 동의어로 사용된다. 볼록 형상은 도금 전 피처의 최대 직경 또는 자유 거리보다 적어도 25%, 바람직하게는 30%, 가장 바람직하게는 50% 작은 애퍼처 크기를 갖는 피처이다.

[0181] 본 발명에 따른 작용제/첨가제는 실리콘 비아 (TSV) 를 통한 구리의 전기도금에 더 유리하게 사용될 수 있다. 이러한 비아는 보통 수 마이크로미터에서 최대 100 마이크로미터의 직경 및 적어도 4, 때로는 10 초과의 큰 중형비를 갖는다.

[0182] 또한, 본 발명에 따른 작용제/첨가제는, 범평 방법을 위한 전형적으로 50 내지 100 마이크로미터 높이 및 직경의 구리 필라 또는 주석 또는 주석/은 솔더 범프의 제조와 같은 본당 기술에서, 마이크로비아 도금을 사용하는 프린트된 회로판 상의 고밀도 상호연결부 제조와 같은 회로판 기술, 또는 도금-스루-홀 (plated-through-hole) 기술에서, 또는 전자 회로에 대한 다른 패키징 방법에서 유리하게 사용될 수 있다.

[0183] 전형적으로, 기판은 본 발명의 도금 배스와 기판을 접촉시킴으로써 전기도금된다. 기판은 전형적으로 캐소드로서 기능한다. 도금 배스는 가용성이거나 불용성일 수 있는 애노드를 함유한다. 임의로는, 캐소드 및 애노드는 막에 의해 분리될 수 있다. 전위는 전형적으로 캐소드에 적용된다. 충분한 전류 밀도가 인가되며, 기판 상에 원하는 두께를 갖는 구리 층과 같은 금속 층을 침착시키기에 충분한 시간 동안 도금이 수행된다. 적합한 전류 밀도는 1 내지 250 mA/cm² 범위를 비제한적으로 포함한다. 전형적으로, 집적 회로의 제조에서 구리를 침착시키는데 사용되는 경우, 전류 밀도는 1 내지 60 mA/cm² 범위이다. 특이적 전류 밀도는 도금될 기판, 선택된 레벨링제 등에 따라 좌우된다. 이러한 전류 밀도 선택은 당업자의 능력 내에 있다. 인가된 전류는 직류 (DC), 펄스 전류 (PC), 펄스 역전류 (PRC) 또는 다른 적합한 전류일 수 있다.

[0184] 일반적으로, 집적 회로의 제조에 사용되는 웨이퍼와 같은 기판 상에 금속을 침착시키는데 본 발명이 사용되는

경우, 도금 베쓰는 사용하는 동안 교반된다. 임의의 적합한 교반 방법이 본 발명에서 사용될 수 있으며, 이러한 방법은 당업계에 잘 공지되어 있다. 적합한 교반 방법은 불활성 가스 또는 공기 살포, 공작물 교반, 충돌 (impingement) 등을 비제한적으로 포함한다. 이러한 방법은 당업자에 공지되어 있다. 본 발명이 웨이퍼와 같은 집적 회로 기판을 도금하는데 사용되는 경우, 웨이퍼는 예컨대 1 내지 150 RPM 으로 회전될 수 있으며, 도금 용액은 예컨대 펌핑 또는 분무에 의해 회전 웨이퍼와 접촉한다. 대안에서, 도금 베쓰의 흐름이 원하는 금속 침착물을 제공하기에 충분한 경우 웨이퍼를 회전시킬 필요는 없다.

[0185] 금속, 특히 구리, 주석 및 코발트는 금속 침착물 내에 실질적으로 보이드를 형성하지 않고 본 발명에 따른 애퍼처에 침착된다. "실질적으로 보이드를 형성하지 않고" 라는 용어는 도금된 애퍼처의 95% 가 보이드가 없음을 의미한다. 도금된 애퍼처의 98% 가 보이드가 없는 것이 바람직하고, 모든 도금된 애퍼처가 보이드가 없는 것이 가장 바람직하다.

[0186] 본 발명의 방법이 반도체 제조를 참조하여 일반적으로 기재되었으나, 본 발명이 실질적으로 보이드가 없는 금속 충전된 작은 피처가 요구되는 임의의 전해 방법에 유용할 수 있다는 것이 이해될 것이다. 이러한 방법은 프린트된 배선판 제조를 포함한다. 예를 들어, 본 발명의 도금 베쓰는 웨이퍼 상의 범프 도금 뿐만 아니라 프린트된 배선판 상의 비아, 패드 (pad) 또는 트레이스 (trace) 의 도금에 유용할 수 있다. 다른 적합한 방법은 패키징 및 상호연결부 제조를 포함한다. 따라서, 적합한 기판은 리드 프레임 (lead frame), 상호연결부, 프린트된 배선판 등을 포함한다.

[0187] 반도체 기판을 도금하기 위한 도금 장비는 잘 공지되어 있다. 도금 장비는 Cu 전해질을 보유하며 전해 도금 용액에 불활성인 플라스틱 또는 다른 재료와 같은 적합한 재료로 만들어지는 전기도금 탱크를 포함한다. 탱크는 특히 웨이퍼 도금을 위해 원통형일 수 있다. 캐소드는 탱크의 상부에 수평으로 배치되며, 트렌치 및 비아와 같은 개구부를 갖는 실리콘 웨이퍼와 같은 임의 유형의 기판일 수 있다. 웨이퍼 기판은 전형적으로 그 위에 도금을 개시하기 위해 Cu 또는 다른 금속의 시드 층 또는 금속 함유층으로 코팅된다. Cu 시드 층은 화학 증착 (CVD), 물리적 증착 (PVD), 원자층 증착 (ALD) 등에 의해 적용될 수 있다. 애노드는 또한 바람직하게는 웨이퍼 도금을 위해 원형이고, 애노드와 캐소드 사이의 공간을 형성하는 탱크의 하부에 수평으로 배치된다. 애노드는 전형적으로 가용성 애노드이다.

[0188] 이러한 베쓰 첨가제는 다양한 도구 제조사에 의해 개발되는 막 기술과 조합으로 유용하다. 이러한 시스템에서, 애노드는 막에 의해 유기 베쓰 첨가제로부터 분리될 수 있다. 애노드와 유기 베쓰 첨가제의 분리 목적은 유기 베쓰 첨가제의 산화를 최소화하는 것이다.

[0189] 캐소드 기판 및 애노드는 각각 배선 및 정류기 (전원) 에 의해 전기적으로 연결된다. 직접 또는 펄스 전류를 위한 캐소드 기판은 음전하를 가져, 용액 중의 Cu 이온이 캐소드 표면 상에서 도금된 Cu 금속을 형성하는 캐소드 기판에서 환원된다. 산화 반응은 애노드에서 일어난다. 캐소드 및 애노드는 탱크에서 수평 또는 수직으로 배치될 수 있다.

[0190] 금속, 특히 구리는 금속 침착물 내에 실질적으로 보이드를 형성하지 않고 본 발명에 따른 애퍼처에 침착된다. "실질적으로 보이드를 형성하지 않고" 라는 용어는 도금된 애퍼처의 95% 가 보이드가 없음을 의미한다. 도금된 애퍼처가 보이드가 없는 것이 바람직하다.

[0191] 바람직하게는, 기판은 나노미터 크기의 피처를 포함하고, 마이크로미터 또는 나노미터 크기의 피처, 특히 1 내지 30 nm 의 애퍼처 크기 및/또는 4 이상의 중형비를 갖는 것들을 충전하기 위해 침착이 수행된다. 억제제는 무-보이드 충전 피처가 15 nm, 특히 10 nm 이하의 애퍼처 크기 및 4 이상의 중형비를 가질 수 있게 한다.

[0192] 일반적으로, 주석 또는 주석 합금 범프를 제조하는 경우, 포토레지스트 층이 반도체 웨이퍼에 적용된 후, 표준 포토리소그래피 노출 및 현상 기술로, 개구부 또는 비아를 갖는 패턴화된 포토레지스트 층 (또는 도금 마스크) 이 형성된다. 도금 마스크의 치수 (도금 마스크의 두께 및 패턴의 개구부 크기) 는 I/O 패드 및 UBM 위에 침착된 주석 또는 주석 합금 층의 크기와 위치를 정의한다. 이러한 침착물의 직경은 전형적으로 1 내지 300 μm, 바람직하게는 2 내지 100 μm 범위이다.

[0193] 본 발명의 방법이 반도체 제조를 참조하여 일반적으로 기재되었으나, 본 발명이 실질적으로 보이드가 없는 구리 침착물이 요구되는 임의의 전해 방법에 유용할 수 있다는 것이 이해될 것이다. 따라서, 적합한 기판은 리드 프레임, 상호연결부, 프린트된 배선판 등을 포함한다.

[0194] 모든 퍼센트, ppm 또는 비교할만한 값은 달리 나타낸 경우를 제외하고는 각 조성물의 총 중량에 대한 중량을 지

칭한다. 모든 인용 문헌은 본원에 참조로 포함된다.

[0195] 하기 실시예는 본 발명의 범주를 제한함이 없이 본 발명을 추가로 예시할 것이다.

[0196] 분석 방법

[0197] 억제 작용제의 분자량은 크기-배제 크로마토그래피 (SEC) 에 의해 측정하였다. 폴리스티렌을 표준으로 사용하고 테트라히드로푸란을 용리제로 사용하였다. 컬럼의 온도는 30°C 이고, 주입 부피는 30 µL (µ리터) 이고, 유속은 1.0 ml/분이었다. 억제제의 중량 평균 분자량 (M_w), 수 평균 분자량 (M_n) 및 다분산성 PDI (M_w/M_n) 를 측정하였다.

[0198] 아세트산 중 중합체의 용액을 과염소산으로 적정하여, DIN 53176 에 따라 아민 수를 측정하였다.

[0199] 레이저 주사 현미경에 의해 기관의 높이를 측정하여, 동일평면성 및 형태 (거칠기) 를 측정하였다.

[0200] 패턴화된 포토레지스트는 8 µm 직경 및 15 µm 깊이의 비아, 및 5 µm 높이의 사전형성된 구리 µ-범프를 함유하였다. 단리된 (iso)-영역은 32 µm 의 중심간 거리 (피치) 를 갖는 필라의 3 x 6 어레이로 이루어진다. 고밀도 영역은 16 µm 의 중심간 거리 (피치) 를 갖는 필라의 8 x 16 어레이로 이루어진다. 다이 내 동일평면성의 계산을 위해 iso-영역의 3 범프 및 고밀도 영역의 중심으로부터의 3 범프를 취한다.

[0201] 하기 식을 사용하여 다이 내 (Within Die) (WID) 동일평면성 (COP) 을 측정하였다:

[0202]
$$COP = (H_{iso} - H_{고밀도})/H_{Av}$$

[0203] 여기서 H_{iso} 및 H_{고밀도} 는 iso/고밀도 영역에서의 범프의 평균 높이이고, H_{Av} 는 iso 및 고밀도 영역에서의 모든 범프의 전체 평균 높이이다 (상기 기재한 바와 같음).

[0204] 하기 식을 사용하여 평균 거칠기 R_a 를 계산하였다:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |H_i - H_{\text{평균}}|$$

[0205]

[0206] 여기서 H_i 는 특정 범프 상의 위치 i 의 높이이다. 하나의 범프 표면의 레이저 스캔 동안 n 위치의 높이를 측정한다. H_{평균} 은 하나의 범프의 모든 n 위치의 평균 높이이다.

[0207] 실시예

[0208] 각각의 아민 또는 알코올 출발체의 폴리알콕시화에 의해 몇몇의 억제제를 합성하였다.

[0209] 실시예 A: 억제제의 합성

[0210] 실시예 A1: 억제제 1 의 합성

[0211] 글리세린 (30 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (5.5 g) 를 질소 분위기 하에 500 ml 4-구 플라스크에 넣고, 160°C 까지 가열하였다. 그런 다음, 글리세린 카르보네이트 (346.2 g) 를 45 분에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 5 시간 동안 후-반응시켰다. 짙은 갈색의 점성 중간 생성물 (246.9 g) 을 수득하였다.

[0212] 이후, 중간 생성물 (87.5 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (0.6 g) 를 3.5 l 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130°C 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (576.2 g) 및 에틸렌 옥시드 (247.2 g) 를 130°C 에서 4 시간에 걸쳐 첨가하여, 7 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 15 시간 동안 130°C 에서 7 bar 의 압력에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80°C 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80°C 에서 제거하였다.

[0213] 억제제 1 을 맑은, 갈색 오일 (914.5 g) 로서 수득하였다.

[0214] 실시예 A2: 억제제 2 의 합성

[0215] 자일롤에 용해된 트리스펜타에리트리톨 (60 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (0.6 g) 를 3.5 l 오토클레이브에 넣

었다. 질소 중화 후 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (403.5 g) 및 에틸렌 옥시드 (173.2 g) 를 130℃ 에서 4 시간에 걸쳐 첨가하여, 7 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 15 시간 동안 130℃ 에서 7 bar 의 압력에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다.

- [0216] 점성 황색을 띠는 생성물 A (633.3 g) 를 수득하였다.
- [0217] 중간 생성물 A (300 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (0.6 g) 를 질소 분위기 하에 1000 ml 4-구 플라스크에 넣고, 160℃ 까지 가열하였다. 그런 다음, 글리세린 카르보네이트 (71.7 g) 를 30 분에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 20 시간 동안 후-반응시켰다. 베이지색의 중간 생성물 B (342.2 g) 를 수득하였다.
- [0218] 이후, 중간 생성물 B (305.5 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (0.8 g) 를 3.5 l 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (177.7 g) 및 에틸렌 옥시드 (75.7 g) 를 130℃ 에서 4 시간에 걸쳐 첨가하여, 7 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 4 시간 동안 130℃ 에서 7 bar 의 압력에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다.
- [0219] 억제제 2 를 맑은, 갈색 오일 (549.7 g) 로서 수득하였다.
- [0220] 실시예 A3: 억제제 3 의 합성
- [0221] 물 (10 g) 에 용해된 디에틸렌 트리아민 (202.8 g) 을 3.5 l 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 에틸렌 옥시드 (432.8 g) 를 90℃ 에서 5 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 10 시간 동안 130℃ 에서 5 bar 의 압력에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 100℃ 에서 제거하였다. 황색의 점성 중간 생성물 A (631 g) 를 수득하였다.
- [0222] 이후, 중간 생성물 A (60 g) 및 포타슘 히드록시드 (0.9 g) 를 3.5 l 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (592.7 g) 및 에틸렌 옥시드 (408.6 g) 를 130℃ 에서 4 시간에 걸쳐 첨가하여, 7 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 10 시간 동안 130℃ 에서 7 bar 의 압력에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다.
- [0223] 약간 점성 중간 생성물 B (1024.1 g) 를 수득하였다.
- [0224] 중간 생성물 B (150 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (0.1 g) 를 질소 분위기 하에 250 ml 4-구 플라스크에 넣고, 160℃ 까지 가열하였다. 그런 다음, 글리세린 카르보네이트 (15.5 g) 를 10 분에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 20 시간 동안 후-반응시켰다. 베이지색의 중간 생성물 C (157.3 g) 를 수득하였다.
- [0225] 이후, 중간 생성물 C (115.2 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (0.05 g) 를 3.5 l 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (73.2 g) 및 에틸렌 옥시드 (55.4 g) 를 130℃ 에서 4 시간에 걸쳐 첨가하여, 7 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 4 시간 동안 130℃ 에서 7 bar 의 압력에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다. 여과 후 억제제 3 을 갈색 액체 (239.8 g) 로서 수득하였다.
- [0226] 실시예 A4: 억제제 4 의 합성
- [0227] 물 (52.3 g) 에 용해된 디에틸렌 트리아민 (50 g) 을 질소 분위기 하에 1 l 4-구 플라스크에 넣고, 120℃ 까지 가열하였다. 그런 다음, 글리시돌 (186.9 g) 을 1.5 시간에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 4 시간 동안 120℃ 에서 후-반응시켰다. 갈색의 점성 중간 생성물 (222.8 g) 을 수득하였다.
- [0228] 이후, 중간 생성물 (53 g) 및 포타슘 히드록시드 (0.8 g) 를 3.5 l 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (780 g) 및 에틸렌 옥시드 (591.5 g) 를 130℃ 에서 5 시간에 걸쳐 첨가하여, 7 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 20 시간 동안 130℃ 에서 7 bar 의 압력에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다.

- [0229] 억제제 4 를 갈색 생성물 (1359.8 g) 로서 수득하였다
- [0230] 실시예 A5: 억제제 5 의 합성
- [0231] 물 (47.9 g) 에 용해된 에틸렌 디아민 (40 g) 을 질소 분위기 하에 500 ml 4-구 플라스크에 넣고, 100℃ 까지 가열하였다. 그런 다음, 글리시돌 (205.4 g) 을 2 시간에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 4 시간 동안 100℃ 에서 후-반응시켰다. 갈색의 점성 중간 생성물 A (244 g) 를 수득하였다.
- [0232] 이후, 중간 생성물 B (59.6 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (1.1 g) 를 3.5 l 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (761.4 g) 및 에틸렌 옥시드 (326.3 g) 를 130℃ 에서 4 시간에 걸쳐 첨가하여, 7 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 15 시간 동안 130℃ 에서 7 bar 의 일정한 압력에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다.
- [0233] 억제제 5 를 황색을 띠는 약간 점성 액체 (1140.2 g) 로서 수득하였다.
- [0234] 실시예 A6: 억제제 6 의 합성
- [0235] 트리에탄올 아민 (100 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (3.8 g) 를 질소 분위기 하에 500 ml 4-구 플라스크에 넣고, 100℃ 까지 가열하였다. 그런 다음, 글리시돌 (248.3 g) 을 1 시간에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 4 시간 동안 107℃ 에서 후-반응시켰다. 점성 황색을 띠는 중간 생성물 (348.5 g) 을 수득하였다.
- [0236] 이후, 중간 생성물 (100 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (1.1 g) 를 3.5 l 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (726.6 g) 를 130℃ 에서 10 시간에 걸쳐 첨가하여, 7.2 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 혼합물을 14 시간 동안 2 bar 의 일정한 압력에서 후-반응시켰다. 그 후 에틸렌 옥시드 (551.1 g) 를 130℃ 에서 10 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 6 시간 동안 130℃ 에서 3 bar 의 일정한 압력에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다.
- [0237] 억제제 6 을 0.15 mmol/g 의 아민 수를 갖는 황색을 띠는 점성 액체 (1370.4 g) 로서 수득하였다.
- [0238] 실시예 A7: 억제제 7 의 합성
- [0239] 피페라진 (100 g) 을 질소 분위기 하에 500 ml 4-구 플라스크에 넣고, 110℃ 까지 가열하였다. 그런 다음, 글리시돌 (172 g) 을 1 시간에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 4 시간 동안 120℃ 에서 후-반응시켰다. 8.34 mmol/g 의 아민 수를 갖는 오렌지색 액체 (268.7 g) 를 예비-생성물로서 수득하였다.
- [0240] 수득한 예비-생성물 (198 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (1.8 g) 를 3.5 l 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 압력을 1.5 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (737 g) 를 130℃ 에서 10 시간에 걸쳐 첨가하여, 7 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 혼합물을 6 시간 동안 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다.
- [0241] 중간 생성물을 오렌지색 오일 (941 g) 로서 수득하였다.
- [0242] 이후, 중간 생성물 (200 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (2.4 g) 를 3.5 l 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 압력을 1.5 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (525.5 g) 를 130℃ 에서 10 시간에 걸쳐 첨가하여, 7 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 혼합물을 6 시간 동안 후-반응시켰다. 그 후 에틸렌 옥시드 (518.2 g) 를 130℃ 에서 8 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 6 시간 동안 130℃ 에서 3 bar 의 일정한 압력에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다.
- [0243] 억제제 7 을 0.29 mmol/g 의 아민 수를 갖는 황색을 띠는 오일 (1252 g) 로서 수득하였다.
- [0244] 실시예 A8: 억제제 8 의 합성
- [0245] N-(2-아미노에틸) 피페라진 (85 g) 을 질소 분위기 하에 500 ml 4-구 플라스크에 넣고, 100℃ 까지 가열하였다. 그런 다음, 글리시돌 (125.7 g) 을 1 시간에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 4 시간 동안 후-반응시켰다.

8.2 mmol/g 의 아민 수를 갖는 황색 중간 생성물 (203 g) 을 수득하였다.

- [0246] 중간 생성물 (66.5 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (1.1 g) 를 3.5 ℓ 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (311.1 g) 를 130℃ 에서 6 시간에 걸쳐 첨가하여, 7.5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 혼합물을 6 시간 동안 후-반응시켰다. 그 후 에틸렌 옥시드 (236 g) 를 130℃ 에서 3 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 6 시간 동안 130℃ 에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다.
- [0247] 억제제 8 을 0.88 mmol/g 의 아민 수를 갖는 오렌지색 액체 (600 g) 로서 수득하였다.
- [0248] 실시예 A9: 억제제 9 의 합성
- [0249] N-(2-아미노에틸) 피페라진 (81.6 g) 을 질소 분위기 하에 500 ml 4-구 플라스크에 넣고, 100℃ 까지 가열하였다. 그런 다음, 글리시돌 (120.7 g) 을 1 시간에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 4 시간 동안 후-반응시켰다. 7.85 mmol/g 의 아민 수를 갖는 황색 중간 생성물 (180 g) 을 수득하였다.
- [0250] 중간 생성물 (111 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (1.2 g) 를 3.5 ℓ 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (469.9 g) 를 130℃ 에서 10 시간에 걸쳐 첨가하여, 7.2 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 혼합물을 10 시간 동안 후-반응시켰다. 그 후 에틸렌 옥시드 (201.8 g) 를 130℃ 에서 6 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 6 시간 동안 130℃ 에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다.
- [0251] 억제제 9 를 1.16 mmol/g 의 아민 수를 갖는 오렌지색 액체 (774.4 g) 로서 수득하였다.
- [0252] 실시예 A10: 억제제 10 의 합성
- [0253] 트리스 (2-아미노에틸) 아민 (30 g) 을 질소 분위기 하에 250 ml 4-구 플라스크에 넣고, 100℃ 까지 가열하였다. 그런 다음, 글리시돌 (91.2 g) 을 1 시간 45 분에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 6.5 시간 동안 후-반응시켰다. 5.18 mmol/g 의 아민 수를 갖는 황색 중간 생성물 (119.8 g) 을 수득하였다.
- [0254] 중간 생성물 (59.1 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (1.1 g) 를 3.5 ℓ 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (493 g) 를 130℃ 에서 6 시간에 걸쳐 첨가하여, 7 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 혼합물을 12 시간 동안 후-반응시켰다. 그 후 에틸렌 옥시드 (198 g) 를 130℃ 에서 6 시간에 걸쳐 첨가하여, 4.4 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 14 시간 동안 130℃ 에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다.
- [0255] 억제제 10 을 0.16 mmol/g 의 아민 수를 갖는 갈색을 띠는 생성물 (750.3 g) 로서 수득하였다.
- [0256] 실시예 A11: 억제제 11 의 합성
- [0257] 1-메틸피페라진 (126.4 g) 을 질소 분위기 하에 500 ml 4-구 플라스크에 넣고, 100℃ 까지 가열하였다. 그런 다음, 글리시돌 (93.5 g) 을 45 분에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 3 시간 동안 후-반응시켰다. 11.35 mmol/g 의 아민 수를 갖는 황색 고체 중간 생성물 (193.4 g) 을 수득하였다.
- [0258] 중간 생성물 (66.4 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (1.9 g) 를 3.5 ℓ 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 압력을 2.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (642 g) 를 130℃ 에서 10 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 혼합물을 10 시간 동안 후-반응시켰다. 그 후 에틸렌 옥시드 (492 g) 를 130℃ 에서 8 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 6 시간 동안 130℃ 에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다.
- [0259] 억제제 11 을 0.63 mmol/g 의 아민 수를 갖는 갈색 액체 (1221 g) 로서 수득하였다.
- [0260] 실시예 A12: 억제제 12 의 합성
- [0261] 메틸 디프로필렌 트리아민 (50 g) 을 질소 분위기 하에 500 ml 4-구 플라스크에 넣고, 100℃ 까지 가열하였다. 그런 다음, 글리시돌 (102.2 g) 을 110 분에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 10 시간 동안 90℃ 에서 후-반

응시했다. 6.9 mmol/g 의 아민 수를 갖는 고체 중간 생성물 (144.7 g) 을 수득하였다.

- [0262] 자일롤에 용해된 중간 생성물 (49 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (1.7 g) 를 3.5 ℓ 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (418.9 g) 를 130℃ 에서 13 시간에 걸쳐 첨가하여, 7 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 혼합물을 6 시간 동안 후-반응시켰다. 그 후 에틸렌 옥시드 (317.8 g) 를 130℃ 에서 11 시간에 걸쳐 첨가하여, 6 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 6 시간 동안 130℃ 에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다.
- [0263] 억제제 12 를 0.44 mmol/g 의 아민 수를 갖는 황색을 띠는 액체 (708 g) 로서 수득하였다.
- [0264] 실시예 A13: 억제제 13 의 합성
- [0265] N-(2-아미노에틸) 피페라진 (306 g) 을 2 ℓ 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후, 혼합물을 80℃ 까지 가열하였다. 그런 다음, 글리시돌 (453.4 g) 을 5 시간 15 분에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 6 시간 동안 후-반응시켰다. 8.0 mmol/g 의 아민 수를 갖는 점성 황색 중간 생성물 (738 g) 을 수득하였다.
- [0266] 중간 생성물 (64.6 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (1.5 g) 를 2 ℓ 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (604 g) 를 130℃ 에서 10 시간에 걸쳐 첨가하여, 7.5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 혼합물을 10 시간 동안 후-반응시켰다. 그 후 에틸렌 옥시드 (257.7 g) 를 130℃ 에서 6 시간에 걸쳐 첨가하여, 4.5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 6 시간 동안 130℃ 에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다.
- [0267] 억제제 13 을 0.59 mmol/g 의 아민 수를 갖는 황색 액체 (927.4 g) 로서 수득하였다.
- [0268] 실시예 A14: 억제제 14 의 합성
- [0269] 트리스(2-아미노에틸) 아민 (33 g) 을 질소 분위기 하에 250 ml 4-구 플라스크에 넣고, 100℃ 까지 가열하였다. 그런 다음, 글리시돌 (100.3 g) 을 2 시간에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 6 시간 동안 후-반응시켰다. 5.1 mmol/g 의 아민 수를 갖는 점성 황색 중간 생성물 (130.2 g) 을 수득하였다.
- [0270] 중간 생성물 (66.8 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (0.7 g) 를 3.5 ℓ 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (249.6 g) 를 130℃ 에서 7 시간에 걸쳐 첨가하여, 7.5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 혼합물을 10 시간 동안 후-반응시켰다. 그 후 에틸렌 옥시드 (106.6 g) 를 130℃ 에서 3 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 10 시간 동안 130℃ 에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다.
- [0271] 억제제 14 를 0.9 mmol/g 의 아민 수를 갖는 황색 액체 (413.2 g) 로서 수득하였다.
- [0272] 실시예 A15: 억제제 15 의 합성
- [0273] 150 ml 자일롤에 용해된 디에틸렌 트리아민 (100 g) 을 2 ℓ 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후, 혼합물을 110℃ 까지 가열하였다. 그런 다음, 글리시돌 (359 g) 을 7 시간 15 분에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 10 시간 동안 후-반응시켰다. 6.3 mmol/g 의 아민 수를 갖는 황색 중간 생성물 (473.6 g) 을 수득하였다.
- [0274] 중간 생성물 (94.7 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (0.9 g) 를 3.5 ℓ 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 에틸렌 옥시드 (153.3 g) 를 130℃ 에서 6 시간에 걸쳐 첨가하여, 7.5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 혼합물을 6 시간 동안 후-반응시켰다. 그 후 에틸렌 옥시드 (357.8 g) 를 130℃ 에서 3 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 6 시간 동안 130℃ 에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다.
- [0275] 억제제 15 를 0.9 mmol/g 의 아민 수를 갖는 황색을 띠는 생성물 (413.2 g) 로서 수득하였다.
- [0276] 실시예 A16: 억제제 16 의 합성
- [0277] 피페라진 (58.1 g) 을 질소 분위기 하에 500 ml 4-구 플라스크에 넣고, 115℃ 까지 가열하였다. 그런 다음,

글리시돌 (100 g) 을 110 분에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 5 시간 동안 120℃ 에서 후-반응시켰다. 8.3 mmol/g 의 아민 수를 갖는 베이지색 중간 생성물 (151 g) 을 수득하였다.

- [0278] 이후, 중간 생성물 (117 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (1.9 g) 를 3.5 l 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (290 g) 를 130℃ 에서 6 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 그 후 에틸렌 옥시드 (220 g) 를 130℃ 에서 5 시간에 걸쳐 첨가하여, 4 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 8 시간 동안 130℃ 에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다.
- [0279] 억제제 16 을 1.54 mmol/g 의 아민 수를 갖는 짙은 갈색 액체 (618.6 g) 로서 수득하였다.
- [0280] 실시예 A17: 억제제 17 의 합성
- [0281] 에틸렌 디아민 (97 g) 을 3.5 l 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 혼합물을 80℃ 까지 가열하였다. 그런 다음, 글리시돌 (478.3 g) 을 22 시간에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 8 시간에 걸쳐 후-반응시켰다. 5.26 mmol/g 의 아민 수를 갖는 매우 점성, 갈색 중간 생성물 (556.6 g) 을 수득하였다.
- [0282] 중간 생성물 (123 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (1.5 g) 를 3.5 l 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (741.6 g) 를 130℃ 에서 14 시간에 걸쳐 첨가하여, 7 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 혼합물을 6 시간 동안 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다.
- [0283] 억제제 17 을 0.78 mmol/g 의 아민 수를 갖는 짙은 갈색 액체 (859.3 g) 로서 수득하였다.
- [0284] 실시예 A18: 억제제 18 의 합성
- [0285] 글리세린 (40 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (0.07 g) 를 질소 분위기 하에 250 ml 4-구 플라스크에 넣고 100℃ 까지 가열하였다. 그런 다음, 글리시돌 (100 g) 을 2 시간에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 4 시간 동안 후-반응시켰다. 황색, 매우 점성 중간 생성물 (314.3 g) 을 수득하였다.
- [0286] 중간 생성물 (94.3 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (1.1 g) 를 3.5 l 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 압력을 1.5 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (446.1 g) 를 130℃ 에서 6 시간에 걸쳐 첨가하여, 4.5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 혼합물을 6 시간 동안 후-반응시켰다. 그 후 에틸렌 옥시드 (469.1 g) 를 130℃ 에서 8 시간에 걸쳐 첨가하여, 4.5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 6 시간 동안 130℃ 에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다.
- [0287] 억제제 18 을 황색 점성 생성물 (991.2 g) 로서 수득하였다.
- [0288] 실시예 A19: 억제제 19 의 합성
- [0289] 글리세린 (40 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (0.07 g) 를 질소 분위기 하에 250 ml 4-구 플라스크에 넣고 100℃ 까지 가열하였다. 그런 다음, 글리시돌 (100 g) 을 2 시간에 걸쳐 첨가하였다. 혼합물을 4 시간 동안 후-반응시켰다. 황색, 매우 점성 중간 생성물 (314.3 g) 을 수득하였다.
- [0290] 중간 생성물 (78.6 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (1.04 g) 를 3.5 l 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 압력을 1.5 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (392 g) 를 130℃ 에서 6 시간에 걸쳐 첨가하여, 6.5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 혼합물을 6 시간 동안 후-반응시켰다. 그 후 에틸렌 옥시드 (220.3 g) 를 130℃ 에서 6 시간에 걸쳐 첨가하여, 4.2 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 14 시간 동안 130℃ 에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다.
- [0291] 억제제 19 를 황색 점성 생성물 (659.2 g) 로서 수득하였다.
- [0292] 실시예 A20: 억제제 20 의 합성
- [0293] 60 ml 자일톨에 용해된 펜타에리트리톨 (45 g) 을 질소 분위기 하에 250 ml 4-구 플라스크에 넣었다. 포타슘 tert-부톡시드 (0.07 g) 를 70℃ 에서 첨가하였다. 그 후 글리시돌을 2 시간에 걸쳐 적가하였다. 혼

합물을 1.5 시간 동안 후-반응시켰다. 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다. 황색, 약간 점성 중간 생성물 (119.5 g) 을 수득하였다.

- [0294] 중간 생성물 (64.9 g) 및 포타슘 히드록시드 (5.3 g) 를 3.5 ℓ 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후 압력을 1.5 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (566.3 g) 를 130℃ 에서 12 시간에 걸쳐 첨가하여, 7.5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 혼합물을 12 시간 동안 후-반응시켰다. 그 후 에틸렌 옥시드 (429.5 g) 를 130℃ 에서 6 시간에 걸쳐 첨가하여, 4.5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 12 시간 동안 130℃ 에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다.
- [0295] 억제제 20 을 갈색을 띠는 생성물 (956.2 g) 로서 수득하였다.
- [0296] 실시예 A21: 억제제 21 의 합성
- [0297] 1,4-비스(3-아미노프로필) 피페라진 (81.1 g) 을 3.5 ℓ 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후, 압력을 1.5 bar 로 조정하였다. 그런 다음, 글리시돌 (119.9 g) 을 100℃ 에서 2.5 시간에 걸쳐 첨가하여, 108℃ 의 최대 온도에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 4 시간 동안 100℃ 에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다. 448.5 mg KOH/g 의 아민 수를 갖는 황색을 띠는 중간 생성물 (201.1 g) 을 수득하였다.
- [0298] 중간 생성물 (101.5 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (1.1 g) 를 3.5 ℓ 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후, 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (491.4 g) 를 130℃ 에서 6 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 혼합물을 12 시간 동안 후-반응시켰다. 그 후 에틸렌 옥시드 (122.4 g) 를 130℃ 에서 3 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 6 시간 동안 130℃ 에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다. 61.2 mg KOH/g 의 아민 수를 갖는 계면활성제 21 (715.1 g) 을 수득하였다.
- [0299] 실시예 A22: 억제제 22 의 합성
- [0300] 트리스아미노에틸아민 (33 g) 을 질소 분위기 하에 500 ml 4-구 플라스크에 넣고 100℃ 까지 가열하였다. 그런 다음, 글리시돌 (100 g) 을 100℃ 에서 2.5 시간에 걸쳐 첨가하여, 104℃ 의 최대 온도에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 3.5 시간 동안 100℃ 에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다. 388.2 mg KOH/g 의 아민 수를 갖는 황색을 띠는 중간 생성물 (133.3 g) 을 수득하였다.
- [0301] 중간 생성물 (80 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (0.6 g) 를 3.5 ℓ 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후, 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (204.5 g) 를 130℃ 에서 7 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 혼합물을 12 시간 동안 후-반응시켰다. 그 후 에틸렌 옥시드 (86.5 g) 를 130℃ 에서 7 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 10 시간 동안 130℃ 에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다. 98.9 mg KOH/g 의 아민 수를 갖는 계면활성제 22 (244.1 g) 를 수득하였다.
- [0302] 실시예 A23: 억제제 23 의 합성
- [0303] 1,4-비스(3-아미노프로필) 피페라진 (274 g) 을 3.5 ℓ 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후, 압력을 1.5 bar 로 조정하였다. 그런 다음, 글리시돌 (406 g) 을 100℃ 에서 15 시간에 걸쳐 첨가하여, 110℃ 의 최대 온도에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 6 시간 동안 100℃ 에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다. 452.4 mg KOH/g 의 아민 수를 갖는 점성 황색을 띠는 중간 생성물 (680.4 g) 을 수득하였다.
- [0304] 중간 생성물 (125 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (0.6 g) 를 3.5 ℓ 오토클레이브를 넣었다. 질소 중화 후, 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (340.6 g) 를 130℃ 에서 6 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 혼합물을 10 시간 동안 후-반응시켰다. 그 후 에틸렌 옥시드 (37.7 g) 를 130℃ 에서 1.5 시간에 걸쳐 첨가하여, 5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 6 시간 동안 130℃ 에서 후-반응시켰다. 그런 다

음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다. 109.4 mg KOH/g 의 아민 수를 갖는 계면활성제 23 (503.1 g) 을 수득하였다.

- [0305] 실시예 A24: 억제제 24 의 합성
- [0306] 150 ml 자일톨에 용해된 디에틸렌트리아민 (100 g) 을 2 l 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후, 반응기를 100℃ 까지 가열하였다. 그 후 글리시들을 7 시간에 걸쳐 적가하여, 110℃ 의 최대 온도에 도달시켰다. 혼합물을 10 시간 동안 후-반응시켰다. 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다. 355.4 mg KOH/g 의 아민 수를 갖는 중간 생성물 (459 g) 을 수득하였다.
- [0307] 중간 생성물 (125 g) 및 포타슘 tert-부톡시드 (1.0 g) 를 3.5 l 오토클레이브에 넣었다. 질소 중화 후, 압력을 1.0 bar 로 조정하고, 혼합물을 130℃ 에서 1 시간 동안 균질화시켰다. 그런 다음, 프로필렌 옥시드 (413.9 g) 및 에틸렌 옥시드 (174.4 g) 를 130℃ 에서 12 시간에 걸쳐 첨가하여, 4.5 bar 의 최대 압력에 도달시켰다. 반응을 완료하기 위해, 혼합물을 15 시간 동안 130℃ 에서 7 bar 의 압력에서 후-반응시켰다. 그런 다음, 온도를 80℃ 로 감소시키고 휘발성 화합물을 진공 하에 80℃ 에서 제거하였다. 65.1 mg KOH/g 의 아민 수를 갖는 계면활성제 24 (713.4 g) 를 수득하였다.
- [0308] 실시예 B: 구리 전기도금 실험
- [0309] 실시예 B1: 억제제 1 로의 전기도금
- [0310] DI 수, 40 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 3.50 ml/l 의, DI 수 중 4.5 중량% 용액의 억제제 1 (실시예 A1 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배스를 제조하였다.
- [0311] 웨이퍼 기판을, 3.4 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25℃ 에서 상기 기재한 도금 배스와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0312] 결과를 구리로 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 제공하는 도 1 에 나타낸다. 도 1 에서 나타낸 바와 같이, 3.4 초 도금 후 거의 완전히 충전된 트렌치에서 보이드 또는 심을 나타내지 않고, 이웃한 트렌치가 동등하게 충전된다.
- [0313] 실시예 B2: 억제제 2 로의 전기도금
- [0314] DI 수, 40 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 3.50 ml/l 의, DI 수 중 4.5 중량% 용액의 억제제 2 (실시예 A2 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배스를 제조하였다.
- [0315] 웨이퍼 기판을, 3.4 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25℃ 에서 상기 기재한 도금 배스와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0316] 결과를 도 2 에 나타낸다. 도 2 는 피처 개구부에서 Cu 침착의 현저한 억제를 갖는 상향 충전을 나타내는 부분 충전된 트렌치의 SEM 이미지를 제공한다. 이웃한 트렌치는 도 2 에 나타낸 바와 같이 보이드 또는 심을 나타내지 않고 거의 동등하게 충전된다. 작은 피처 개구부가 여전히 명백하며 트렌치를 부분적으로 충전시키는 동안 닫히지 않았으므로, 트렌치 측벽에 대한 강한 억제 효과가 명확히 보여질 수 있다.
- [0317] 실시예 B3: 억제제 3 으로의 전기도금
- [0318] DI 수, 40 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 5.50 ml/l 의, DI 수 중 4.6 중량% 용액의 억제제 3 (실시예 A3 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배스를 제조하였다.
- [0319] 웨이퍼 기판을, 3.4 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25℃ 에서 상기 기재한 도금 배스와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0320] 도 3 은 생성된 전기도금된 구리 층의 SEM 이미지를 나타낸다. 이미지는 보이드 또는 심과 같은 결함이 없

는 완전히 충전된 트렌치를 나타낸다.

- [0321] 실시예 B4: 억제제 4 로의 전기도금
- [0322] DI 수, 40 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 5.50 ml/l 의, DI 수 중 4.6 중량% 용액의 억제제 4 (실시예 A4 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배스를 제조하였다.
- [0323] 웨이퍼 기판을, 3.4 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25°C 에서 상기 기재한 도금 배스와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0324] 결과를 어떠한 보이드 또는 심도 없이 3.4 초 도금 후 완전히 충전된 트렌치를 나타내는 도 4 에 나타낸다.
- [0325] 실시예 B5: 억제제 5 로의 전기도금
- [0326] DI 수, 40 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 3.00 ml/l 의, DI 수 중 4.6 중량% 용액의 억제제 5 (실시예 A5 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배스를 제조하였다.
- [0327] 웨이퍼 기판을, 7 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25°C 에서 상기 기재한 도금 배스와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0328] 생성된 SEM 이미지를 도 5 에 나타낸다. 7 초 침착 시간 후 트렌치는 보이드 또는 심과 같은 어떠한 결함도 나타내지 않고 구리로 완전히 충전된다.
- [0329] 실시예 B6: 억제제 6 으로의 전기도금
- [0330] DI 수, 40 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 3.00 ml/l 의, DI 수 중 4.8 중량% 용액의 억제제 6 (실시예 A6 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배스를 제조하였다.
- [0331] 웨이퍼 기판을, 각각 3.4 초 또는 10 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25°C 에서 상기 기재한 도금 배스와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0332] 생성된 SEM 이미지를 도 6a 및 6b 에 나타낸다. 도 6a 에 나타낸, 3.4 초 후 부분적으로 충전된 트렌치는, 트렌치의 측벽 상의 구리 성장의 강한 억제 및 그에 따라 현저한 상향 충전을 나타낸다. 모든 피처 개구부는 여전히 열려있다. 10 초 침착 시간 후, 도 6b 에서 나타낸, 트렌치는 완전히 충전되어, 일부 피처의 측벽에서 약간의 작지만 여전히 허용할 수 있는 결함을 나타낸다. 이러한 측벽 결함은 얇고 그에 따라 약한 구리 시드 층으로 인해 발생한 것이다.
- [0333] 실시예 B7: 억제제 7 로의 전기도금
- [0334] DI 수, 40 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 3.00 ml/l 의, DI 수 중 4.6 중량% 용액의 억제제 7 (실시예 A7 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배스를 제조하였다.
- [0335] 웨이퍼 기판을, 10 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25°C 에서 상기 기재한 도금 배스와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0336] 생성된 SEM 이미지를 도 7 에 나타낸다. 10 초 침착 시간 후 트렌치는 보이드 또는 심과 같은 어떠한 결함도 나타내지 않고 구리로 완전히 충전된다.
- [0337] 실시예 B8: 억제제 8 로의 전기도금
- [0338] DI 수, 40 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 8.00 ml/l 의, DI 수 중 1.1 중량% 용액의 억제제 8 (실시예 A8 에서 제조한 바와 같음) 을 조합

하여, 도금 배스를 제조하였다.

- [0339] 웨이퍼 기판을, 3.4 초 또는 27 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25℃ 에서 상기 기재한 도금 배스와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0340] 생성된 SEM 이미지를 도 8a 및 8b 에 나타낸다. 도 8a 에 나타낸, 3.4 초 후 부분적으로 충전된 트렌치는, 트렌치의 측벽 상의 구리 성장의 강한 억제 및 그에 따라 현저한 상향 충전을 나타낸다. 모든 피처 개구부는 여전히 열려있다. 27 초 침착 시간 후, 도 8b 에 나타낸, 트렌치는 보이드와 같은 어떠한 결함도 나타내지 않고 완전히 충전된다.
- [0341] 실시예 B9: 억제제 8 로의 전기도금
- [0342] DI 수, 5 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 8.00 ml/l 의, DI 수 중 1.1 중량% 용액의 억제제 8 (실시예 A8 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배스를 제조하였다.
- [0343] 웨이퍼 기판을, 3.4 초 또는 10 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25℃ 에서 상기 기재한 도금 배스와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0344] 생성된 SEM 이미지를 도 9a 및 9b 에 나타낸다. 도 9a 에 나타낸, 3.4 초 후 부분적으로 충전된 트렌치는, 트렌치의 측벽 상의 구리 성장의 강한 억제 및 그에 따라 현저한 상향 충전을 나타낸다. 모든 피처 개구부는 여전히 열려있다. 10 초 침착 후, 도 9b 에 나타낸, 트렌치는 보이드 또는 심과 같은 어떠한 결함도 나타내지 않고 완전히 충전된다.
- [0345] 실시예 B10: 억제제 9 로의 전기도금
- [0346] DI 수, 40 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 8.00 ml/l 의, DI 수 중 1.1 중량% 용액의 억제제 9 (실시예 A9 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배스를 제조하였다.
- [0347] 웨이퍼 기판을, 3.4 초 또는 27 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25℃ 에서 상기 기재한 도금 배스와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0348] 생성된 SEM 이미지를 도 10a 및 10b 에 나타낸다. 도 10a 에 나타낸, 3.4 초 후 부분적으로 충전된 트렌치는, 트렌치의 측벽 상의 구리 성장의 강한 억제 및 그에 따라 현저한 상향 충전을 나타낸다. 모든 피처 개구부는 여전히 열려있다. 27 초 침착 시간 후, 도 10b 에 나타낸, 트렌치는 보이드 또는 심과 같은 어떠한 결함도 나타내지 않고 완전히 충전된다.
- [0349] 실시예 B11: 억제제 9 로의 전기도금
- [0350] DI 수, 5 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 8.00 ml/l 의, DI 수 중 1.1 중량% 용액의 억제제 9 (실시예 A9 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배스를 제조하였다.
- [0351] 웨이퍼 기판을, 3.4 초 또는 10 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25℃ 에서 상기 기재한 도금 배스와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0352] 생성된 SEM 이미지를 도 11a 및 11b 에서 나타낸다. 도 11a 에 나타낸, 3.4 초 후 부분적으로 충전된 트렌치는, 트렌치의 측벽 상의 구리 성장의 강한 억제 및 그에 따라 현저한 상향 충전을 나타낸다. 모든 피처 개구부는 여전히 열려있다. 10 초 침착 시간 후, 도 11b 에 나타낸, 트렌치는 보이드 또는 심과 같은 어떠한 결함도 나타내지 않고 완전히 충전된다.
- [0353] 실시예 B12: 억제제 10 으로의 전기도금
- [0354] DI 수, 40 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l

ℓ 의 SPS 및 3.50 ml/ℓ 의, DI 수 중 4.3 중량% 용액의 억제제 10 (실시에 A10 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배스를 제조하였다.

- [0355] 웨이퍼 기판을, 27 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25℃ 에서 상기 기재한 도금 배스와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0356] 생성된 SEM 이미지를 도 12 에 나타낸다. 27 초 침착 시간 후 트렌치는 보이드 또는 심과 같은 어떠한 결함도 나타내지 않고 완전히 충전된다.
- [0357] 실시예 B13: 억제제 11 로의 전기도금
- [0358] DI 수, 40 g/ℓ 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/ℓ 황산, 0.050 g/ℓ 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/ℓ 의 SPS 및 1.50 ml/ℓ 의, DI 수 중 4.3 중량% 용액의 억제제 11 (실시에 A11 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배스를 제조하였다.
- [0359] 웨이퍼 기판을, 10 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25℃ 에서 상기 기재한 도금 배스와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0360] 생성된 SEM 이미지를 도 13 에 나타낸다. 10 초 침착 시간 후, 트렌치는 완전히 충전되어, 일부 피처의 측벽에서 약간의 작지만 여전히 허용할 수 있는 결함을 나타낸다. 이러한 측벽 결함은 얇고 그에 따라 약한 구리 시드 층으로 인해 발생한 것이다.
- [0361] 실시예 B14: 억제제 11 로의 전기도금
- [0362] DI 수, 5 g/ℓ 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/ℓ 황산, 0.050 g/ℓ 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/ℓ 의 SPS 및 5.00 ml/ℓ 의, DI 수 중 4.3 중량% 용액의 억제제 11 (실시에 A11 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배스를 제조하였다.
- [0363] 웨이퍼 기판을, 27 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25℃ 에서 상기 기재한 도금 배스와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0364] 생성된 SEM 이미지를 도 14 에 나타낸다. 27 초 침착 시간 후 트렌치는 보이드 또는 심과 같은 어떠한 결함도 나타내지 않고 완전히 충전된다.
- [0365] 실시예 B15: 억제제 12 로의 전기도금
- [0366] DI 수, 5 g/ℓ 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/ℓ 황산, 0.050 g/ℓ 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/ℓ 의 SPS 및 3.00 ml/ℓ 의, DI 수 중 4.7 중량% 용액의 억제제 12 (실시에 A12 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배스를 제조하였다.
- [0367] 웨이퍼 기판을, 27 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25℃ 에서 상기 기재한 도금 배스와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0368] 생성된 SEM 이미지를 도 15 에 나타낸다. 27 초 침착 시간 후 트렌치는 보이드 또는 심과 같은 어떠한 결함도 나타내지 않고 완전히 충전된다.
- [0369] 실시예 B16: 억제제 13 으로의 전기도금
- [0370] DI 수, 40 g/ℓ 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/ℓ 황산, 0.050 g/ℓ 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/ℓ 의 SPS 및 3.00 ml/ℓ 의, DI 수 중 4.7 중량% 용액의 억제제 13 (실시에 A13 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배스를 제조하였다.
- [0371] 웨이퍼 기판을, 27 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25℃ 에서 상기 기재한 도금 배스와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.

- [0372] 생성된 SEM 이미지를 도 16 에 나타낸다. 27 초 침착 시간 후 트렌치는 보이드 또는 심과 같은 어떠한 결함도 나타내지 않고 완전히 충전된다.
- [0373] 실시예 B17: 억제제 13 으로의 전기도금
- [0374] DI 수, 5 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 3.00 ml/l 의, DI 수 중 4.7 중량% 용액의 억제제 13 (실시에 A13 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배스를 제조하였다.
- [0375] 웨이퍼 기판을, 27 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25°C 에서 상기 기재한 도금 배스와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0376] 생성된 SEM 이미지를 도 17 에 나타낸다. 27 초 침착 시간 후 트렌치는 보이드 또는 심과 같은 어떠한 결함도 나타내지 않고 완전히 충전된다.
- [0377] 실시예 B18: 억제제 14 로의 전기도금
- [0378] DI 수, 40 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 2.00 ml/l 의, DI 수 중 5.0 중량% 용액의 억제제 14 (실시에 A14 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배스를 제조하였다.
- [0379] 웨이퍼 기판을, 27 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25°C 에서 상기 기재한 도금 배스와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0380] 생성된 SEM 이미지를 도 18 에 나타낸다. 27 초 침착 시간 후 트렌치는 보이드 또는 심과 같은 어떠한 결함도 나타내지 않고 완전히 충전된다.
- [0381] 실시예 B19: 억제제 15 로의 전기도금
- [0382] DI 수, 40 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 2.50 ml/l 의, DI 수 중 4.0 중량% 용액의 억제제 15 (실시에 A15 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배스를 제조하였다.
- [0383] 웨이퍼 기판을, 각각 3.4 초 또는 27 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25°C 에서 상기 기재한 도금 배스와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0384] 생성된 SEM 이미지를 도 19a 및 19b 에 나타낸다. 도 19a 에 나타낸, 3.4 초 후 부분적으로 충전된 트렌치는, 트렌치의 측벽 상의 구리 성장의 강한 억제 및 그에 따라 현저한 상향 충전을 나타낸다. 모든 피처 개구부는 여전히 열려있다. 27 초 침착 시간 후, 도 19b 에 나타낸, 트렌치는 보이드 또는 심과 같은 어떠한 결함도 나타내지 않고 완전히 충전된다.
- [0385] 실시예 B20: 억제제 15 로의 전기도금
- [0386] DI 수, 5 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 2.50 ml/l 의, DI 수 중 4.0 중량% 용액의 억제제 15 (실시에 A15 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배스를 제조하였다.
- [0387] 웨이퍼 기판을, 각각 3.4 초 또는 27 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25°C 에서 상기 기재한 도금 배스와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0388] 생성된 SEM 이미지를 도 20a 및 20b 에 나타낸다. 도 20a 에 나타낸, 3.4 초 후 부분적으로 충전된 트렌치는, 트렌치의 측벽 상의 구리 성장의 강한 억제 및 그에 따라 현저한 상향 충전을 나타낸다. 모든 피처 개구부는 여전히 열려있다. 27 초 침착 시간 후, 도 20b 에 나타낸, 트렌치는 보이드 또는 심과 같은 어떠한 결함도 나타내지 않고 완전히 충전된다.

- [0389] 실시예 B21: 억제제 16 으로의 전기도금
- [0390] DI 수, 40 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 8.00 ml/l 의, DI 수 중 1.1 중량% 용액의 억제제 16 (실시예 A16 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배쓰를 제조하였다.
- [0391] 웨이퍼 기판을, 각각 27 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25°C 에서 상기 기재한 도금 배쓰와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0392] 생성된 SEM 이미지를 도 21 에 나타낸다. 27 초 침착 시간 후 트렌치는 보이드 또는 심과 같은 어떠한 결함도 나타내지 않고 완전히 충전된다.
- [0393] 실시예 B22: 억제제 17 로의 전기도금
- [0394] DI 수, 40 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 8.00 ml/l 의, DI 수 중 1.1 중량% 용액의 억제제 17 (실시예 A17 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배쓰를 제조하였다.
- [0395] 웨이퍼 기판을, 각각 27 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25°C 에서 상기 기재한 도금 배쓰와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0396] 생성된 SEM 이미지를 도 22 에 나타낸다. 27 초 침착 시간 후 트렌치는 보이드 또는 심과 같은 어떠한 결함도 나타내지 않고 완전히 충전된다.
- [0397] 실시예 B23: 억제제 18 로의 전기도금
- [0398] DI 수, 5 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 4.00 ml/l 의, DI 수 중 1.1 중량% 용액의 억제제 18 (실시예 A18 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배쓰를 제조하였다.
- [0399] 웨이퍼 기판을, 각각 27 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25°C 에서 상기 기재한 도금 배쓰와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0400] 생성된 SEM 이미지를 도 23 에 나타낸다. 27 초 침착 시간 후 트렌치는 보이드 또는 심과 같은 어떠한 결함도 나타내지 않고 완전히 충전된다.
- [0401] 실시예 B24: 억제제 18 로의 전기도금
- [0402] DI 수, 40 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 8.00 ml/l 의, DI 수 중 1.1 중량% 용액의 억제제 18 (실시예 A18 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배쓰를 제조하였다.
- [0403] 웨이퍼 기판을, 각각 27 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25°C 에서 상기 기재한 도금 배쓰와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0404] 생성된 SEM 이미지를 도 24 에 나타낸다. 27 초 침착 시간 후 트렌치는 완전히 충전되어, 일부 피처의 측면에서 약간의 작지만 여전히 허용할 수 있는 결함을 나타낸다. 이러한 측면 결함은 얇고 그에 따라 약한 구리 시드 층으로 인해 발생한 것이다.
- [0405] 실시예 B25: 억제제 19 로의 전기도금
- [0406] DI 수, 5 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 4.00 ml/l 의, DI 수 중 1.1 중량% 용액의 억제제 19 (실시예 A19 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배쓰를 제조하였다.

- [0407] 웨이퍼 기판을, 각각 27 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25℃ 에서 상기 기재한 도금 배쓰와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0408] 생성된 SEM 이미지를 도 25 에 나타낸다. 27 초 침착 시간 후 트렌치는 보이드 또는 심과 같은 어떠한 결함도 나타내지 않고 완전히 충전된다.
- [0409] 실시예 B26: 억제제 19 로의 전기도금
- [0410] DI 수, 40 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 4.00 ml/l 의, DI 수 중 1.1 중량% 용액의 억제제 19 (실시예 A19 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배쓰를 제조하였다.
- [0411] 웨이퍼 기판을, 각각 27 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25℃ 에서 상기 기재한 도금 배쓰와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0412] 생성된 SEM 이미지를 도 26 에 나타낸다. 27 초 침착 시간 후 트렌치는 완전히 충전되어, 일부 피처의 측벽에서 약간의 작지만 여전히 허용할 수 있는 결함을 나타낸다. 이러한 측벽 결함은 얇고 그에 따라 약한 구리 시드 층으로 인해 발생한 것이다.
- [0413] 실시예 B27: 억제제 20 으로의 전기도금
- [0414] DI 수, 2.5 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 8.00 ml/l 의, DI 수 중 1.8 중량% 용액의 억제제 20 (실시예 A20 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배쓰를 제조하였다.
- [0415] 웨이퍼 기판을, 각각 27 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25℃ 에서 상기 기재한 도금 배쓰와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0416] 생성된 SEM 이미지를 도 27 에 나타낸다. 27 초 침착 시간 후 트렌치는 보이드 또는 심과 같은 어떠한 결함도 나타내지 않고 완전히 충전된다.
- [0417] 실시예 B28: 억제제 20 으로의 전기도금
- [0418] DI 수, 5.0 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 8.00 ml/l 의, DI 수 중 1.8 중량% 용액의 억제제 20 (실시예 A20 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배쓰를 제조하였다.
- [0419] 웨이퍼 기판을, 각각 27 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25℃ 에서 상기 기재한 도금 배쓰와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0420] 생성된 SEM 이미지를 도 28 에 나타낸다. 27 초 침착 시간 후 트렌치는 보이드 또는 심과 같은 어떠한 결함도 나타내지 않고 완전히 충전된다.
- [0421] 실시예 B29: 억제제 20 으로의 전기도금
- [0422] DI 수, 40 g/l 구리 (구리 술페이트로서), 10 g/l 황산, 0.050 g/l 클로라이드 이온 (HCl 로서), 0.028 g/l 의 SPS 및 12.00 ml/l 의, DI 수 중 1.8 중량% 용액의 억제제 20 (실시예 A20 에서 제조한 바와 같음) 을 조합하여, 도금 배쓰를 제조하였다.
- [0423] 웨이퍼 기판을, 각각 27 초 동안 -3 mA/cm^2 의 직류를 인가하여 25℃ 에서 상기 기재한 도금 배쓰와 접촉시킴으로써, 구리 시드 층이 제공된 피처를 갖는 웨이퍼 기판에 구리 층을 전기도금시켰다. 이에 따라 전기도금된 구리 층을 SEM 검사에 의해 조사하였다.
- [0424] 생성된 SEM 이미지를 도 29 에 나타낸다. 27 초 침착 시간 후 트렌치는 보이드 또는 심과 같은 어떠한 결함

도 나타내지 않고 완전히 충전된다.

- [0425] 실시예 C: 주석 전기도금 실험
- [0426] 이 적용에 대한 억제제가 통상 주석 전기도금에서 계면활성제로서 지칭된다 해도, 용어 "억제제" 가 또한 분명함을 위해 하기 실시예에서 사용된다.
- [0427] 비교예 C1: 선행 기술 억제제로의 주석 전기도금
- [0428] 40 g/l 주석 (주석 메탄술포네이트로서), 165 g/l 메탄술포산, 1 g/l 의 시판 산화방지제 및 1 g/l Lugalvan[®] BNO 12 (주석 도금을 위한 통상의 최신 억제제, BASF사로부터 이용가능) 를 함유하는 주석 도금 배스를 제조하였다. Lugalvan[®] BNO 12 는 β -나프톨 몰 당 12 몰 에틸렌 옥시드로 에톡시화된 β -나프톨이다.
- [0429] 5 μ m 주석을 니켈 피복된 구리 마이크로-범프 상에 전기도금하였다. 구리 마이크로-범프는 직경이 8 μ m 이고 높이가 5 μ m 였다. 니켈 층은 두께가 1 μ m 였다. 15 μ m 두께 패터닝된 포토레지스트 층을 갖는 2 cm x 2 cm 의 큰 웨이퍼 쿠폰을 상기 기재한 도금 배스에 침착하고, 16 ASD 의 직류를 37 초 동안 25°C 에서 인가하였다.
- [0430] 도금된 주석 범프를 레이저 주사 현미경 (LSM) 으로 검사하였다. 0.4 μ m 의 평균 거칠기 (R_a) 및 4% 의 동일평면성 (COP) 이 측정되었다. 결과를 표 1 에 요약한다.
- [0431] Lugalvan BNO 12 는 도금된 주석 범프의 거친 표면을 초래한다.
- [0432] 비교예 C2: 선행 기술 억제제 및 결정립 미세화제로의 주석 전기도금
- [0433] 추가적인 0.02 g/l 벤잘아세톤 및 10 ml/l 이소프로판올을 함유하는 비교예 C1 에 대해 기재한 바와 같은 주석 도금 배스를 제조하였다.
- [0434] 도금 절차는 비교예 C1 에서 기재한 절차였다. 도금된 주석 범프를 레이저 주사 현미경 (LSM) 으로 검사하였다. 0.12 μ m 의 평균 거칠기 (R_a) 및 -11% 의 동일평면성 (COP) 이 측정되었다. 결과를 표 1 에 요약한다.
- [0435] 벤잘아세톤을 비교예 C1 의 도금 배스에 첨가하는 것은 더 매끄러운 표면을 이끌어내지만, 비교예 C1 과 비교하여 더 나쁜 동일평면성 (높은 COP 수에 의해 표시된 덜 균일한 도금 높이) 이 수반되었다.
- [0436] 실시예 C3: 억제제 21 로의 주석 전기도금
- [0437] Lugalvan BNO12 대신 1 g/l 의 억제제 21 을 함유하는, 비교예 C1 에 대해 기재한 바와 같은 주석 도금 배스를 사용하였다.
- [0438] 도금 절차는 비교예 C1 에서 기재한 절차였다. 도금된 주석 범프를 레이저 주사 현미경 (LSM) 으로 검사하였다. 0.18 μ m 의 평균 거칠기 (R_a) 및 2% 의 동일평면성 (COP) 이 측정되었다. 결과를 표 1 에 요약한다.
- [0439] 거칠기 R_a 를 비교예 C1 주석 전기도금에서 사용한 참조 계면활성제와 비교하여, 억제제 21 을 사용하는 경우 훨씬 더 매끄러운 표면이 이끌어내진다. 또한, 비교예 C2 에서 사용한 벤잘아세톤과 조합된 참조 억제제를 억제제 21 과 비교하여, 억제제 21 이 훨씬 더 양호한 동일평면성을 이끌어낸다는 것이 나타난다.
- [0440] 실시예 C4: 억제제 22 로의 주석 전기도금
- [0441] Lugalvan BNO12 대신 1 g/l 의 억제제 22 를 함유하는, 비교예 C1 에 대해 기재한 바와 같은 주석 도금 배스를 사용하였다.
- [0442] 도금 절차는 비교예 C1 에서 기재한 절차였다. 도금된 주석 범프를 레이저 주사 현미경 (LSM) 으로 검사하였다. 0.19 μ m 의 평균 거칠기 (R_a) 및 -2% 의 동일평면성 (COP) 이 측정되었다. 결과를 표 1 에 요약한다.
- [0443] 거칠기 R_a 를 비교예 C1 주석 전기도금에서 사용한 참조 계면활성제와 비교하여, 억제제 22 를 사용하는 경우 훨씬 더 매끄러운 표면을 이끌어내진다. 또한, 비교예 C2 에서 사용한 벤잘아세톤과 조합된 참조 억제제를

억제제 22 와 비교하여, 억제제 22 가 훨씬 더 양호한 동일평면성을 이끌어낸다는 것이 나타난다.

[0444]

실시예 C5: 억제제 23 으로의 주석 전기도금

[0445]

Lugalvan BNO12 대신 1 g/l 의 억제제 23 을 함유하는, 비교예 C1 에 대해 기재한 바와 같은 주석 도금 배스를 사용하였다.

[0446]

도금 절차는 비교예 C1 에서 기재한 절차였다. 도금된 주석 범프를 레이저 주사 현미경 (LSM) 으로 검사하였다. 0.14 μm 의 평균 거칠기 (Ra) 및 1% 의 동일평면성 (COP) 이 측정되었다. 결과를 표 1 에 요약한다.

[0447]

거칠기 Ra 를 비교예 C1 주석 전기도금에서 사용한 참조 계면활성제와 비교하여, 억제제 23 을 사용하는 경우 훨씬 더 매끄러운 표면이 이끌어내진다. 또한, 비교예 C2 에서 사용한 벤잘아세톤과 조합된 참조 억제제를 억제제 23 과 비교하여, 억제제 23 이 훨씬 더 양호한 동일평면성을 이끌어낸다는 것이 나타난다.

[0448]

실시예 C6: 억제제 24 로의 주석 전기도금

[0449]

Lugalvan BNO12 대신 1 g/l 의 억제제 24 를 함유하는, 비교예 C1 에 대해 기재한 바와 같은 주석 도금 배스를 사용하였다.

[0450]

도금 절차는 비교예 C1 에서 기재한 절차였다. 도금된 주석 범프를 레이저 주사 현미경 (LSM) 으로 검사하였다. 0.2 μm 의 평균 거칠기 (Ra) 및 1% 의 동일평면성 (COP) 이 측정되었다. 결과를 표 1 에 요약한다.

[0451]

거칠기 Ra 를 비교예 C1 주석 전기도금에서 사용한 참조 계면활성제와 비교하여, 억제제 24 를 사용하는 경우 훨씬 더 매끄러운 표면이 이끌어내진다. 또한, 비교예 C2 에서 사용한 벤잘아세톤과 조합된 참조 억제제를 억제제 24 와 비교하여, 억제제 24 가 훨씬 더 양호한 동일평면성을 이끌어낸다는 것이 나타난다.

[0452]

표 1

실시예	억제제 (결정립 미세화제)	M [g/mol]	EO [%]	Ra [μm]	COP [%]
C1	Lugalvan BNO 12	672	100	0,40	4
C2	Lugalvan BNO 12 (벤잘아세톤)	672	100	0,12	-11
C3	21	3488	20	0,18	2
C4	22	2736	30	0,19	-2
C5	23	2000	10	0,14	1
C6	24	2739	29	0,20	1

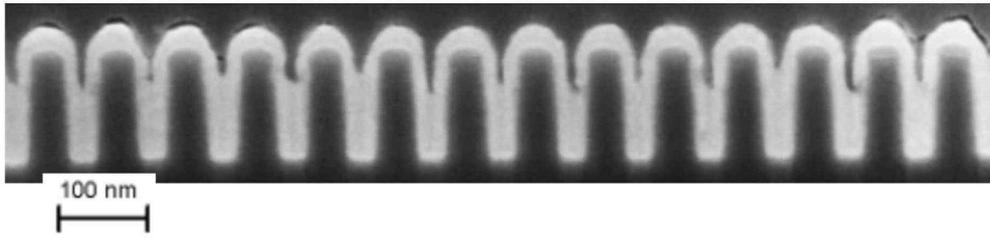
[0453]

도면

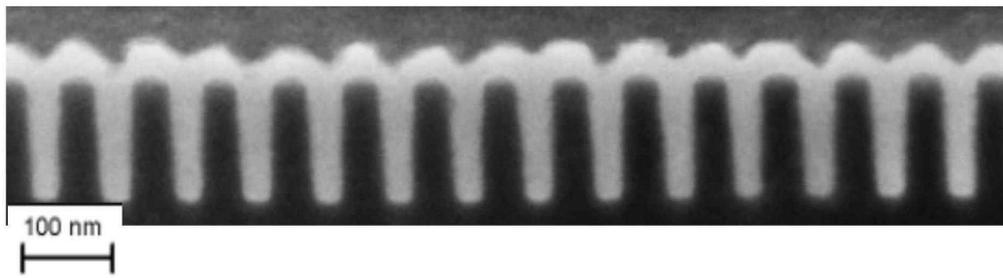
도면1



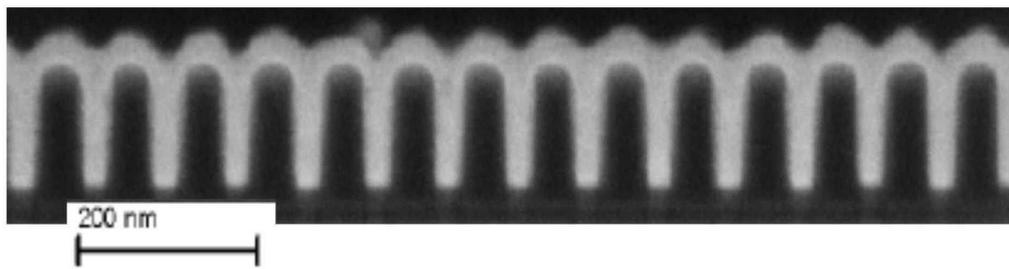
도면2



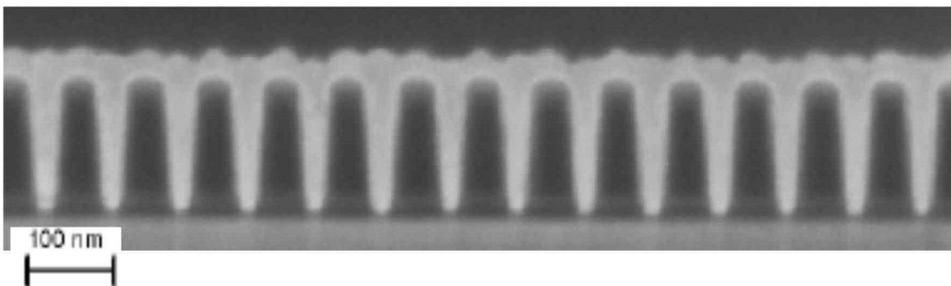
도면3



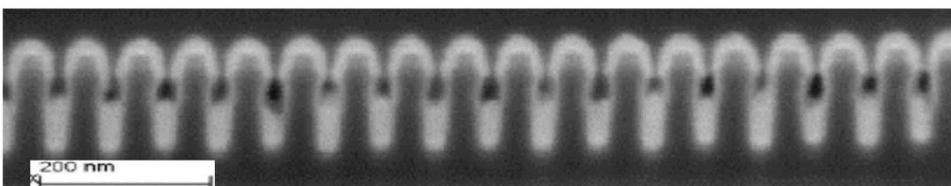
도면4



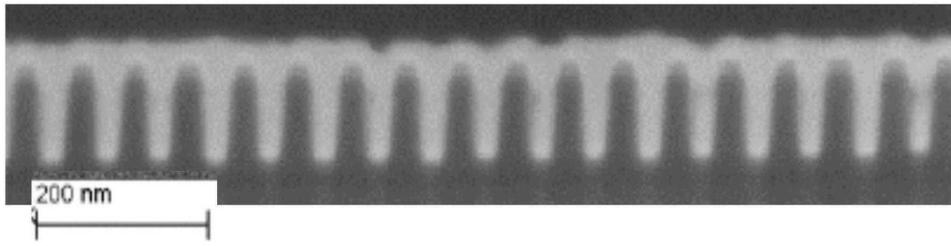
도면5



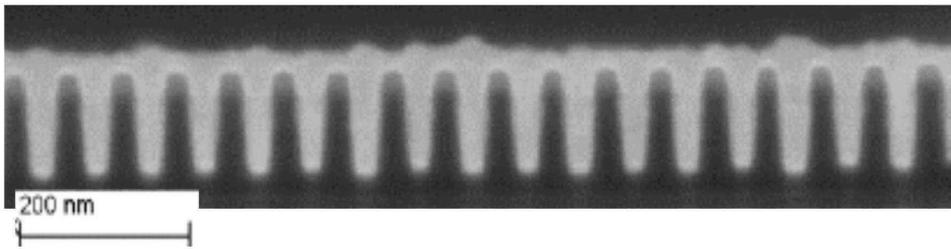
도면6a



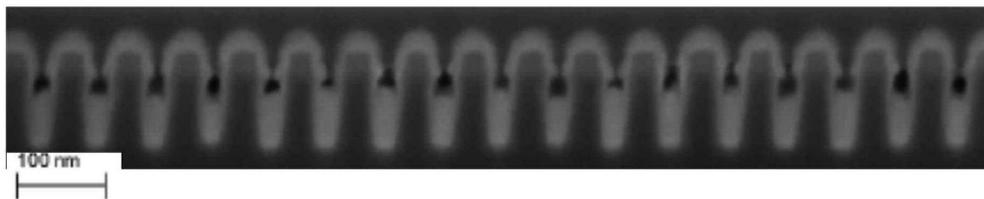
도면6b



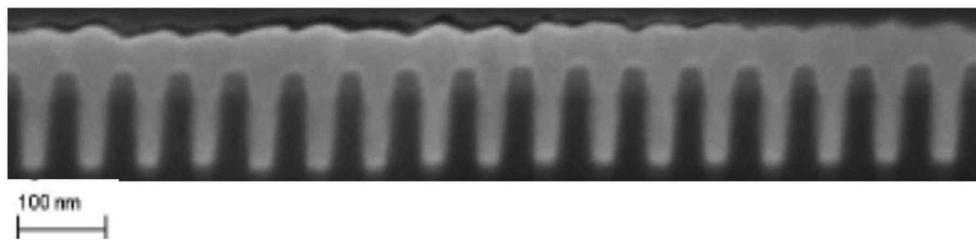
도면7



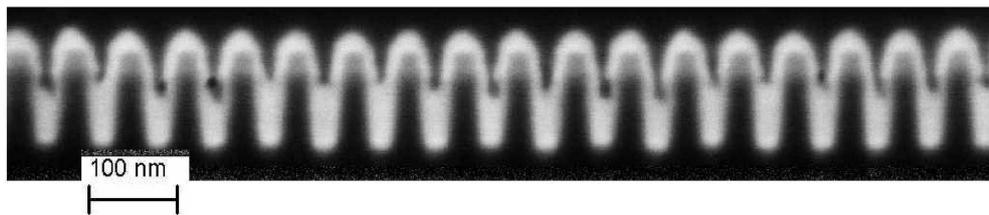
도면8a



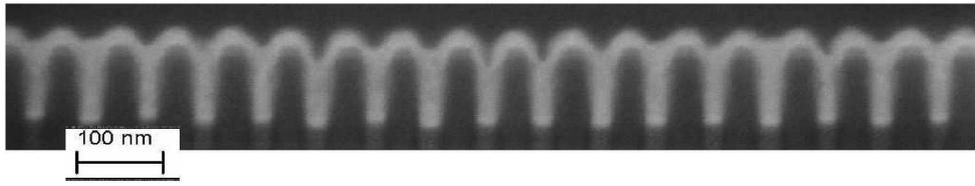
도면8b



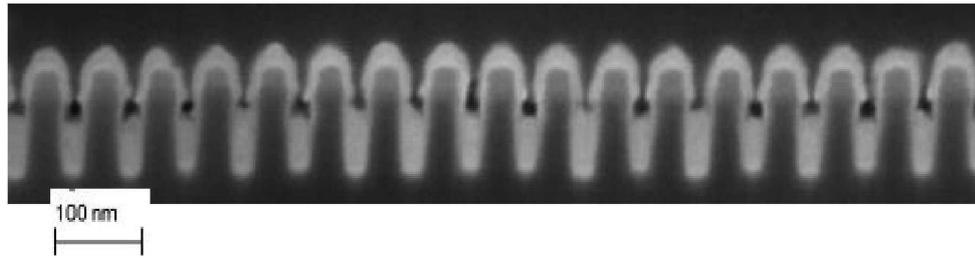
도면9a



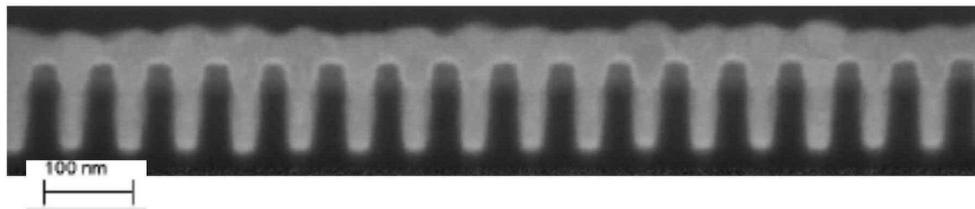
도면9b



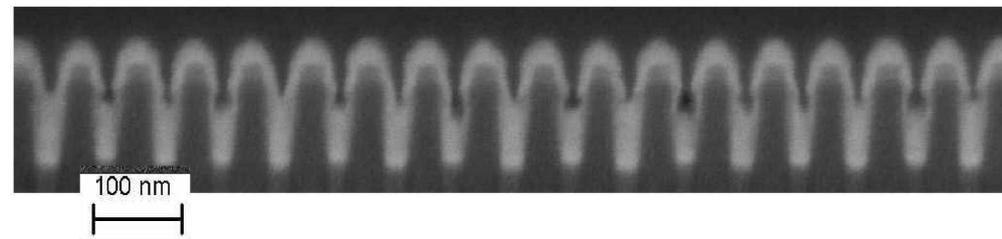
도면10a



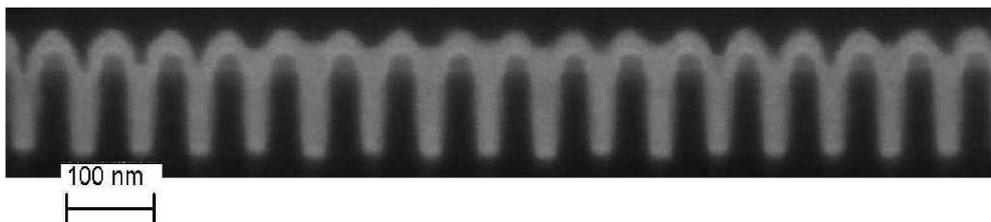
도면10b



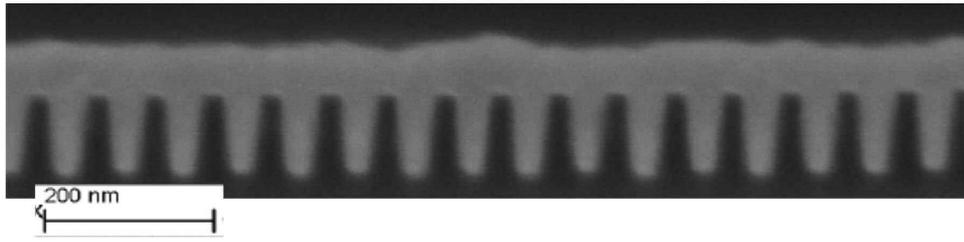
도면11a



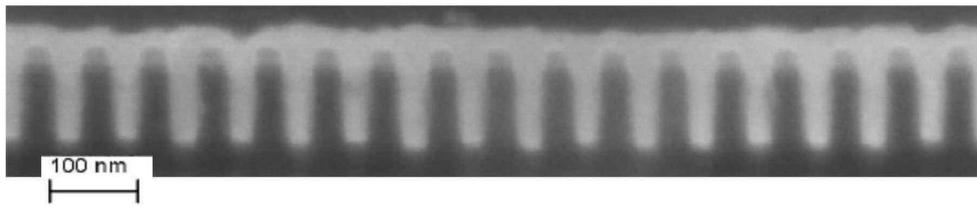
도면11b



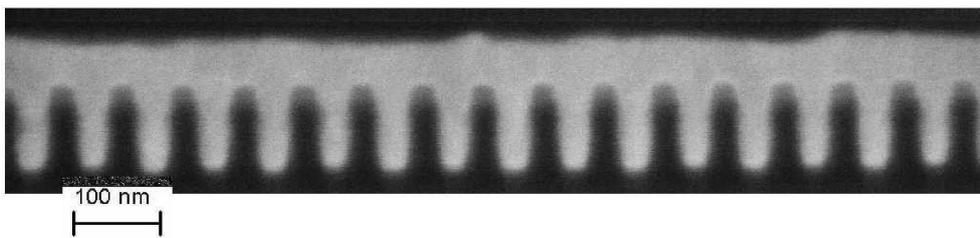
도면12



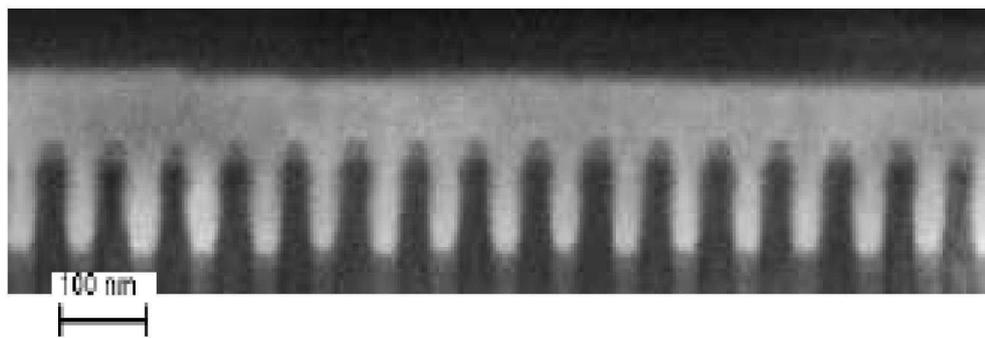
도면13



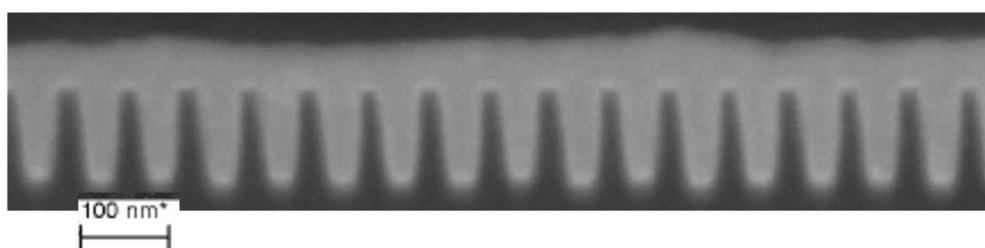
도면14



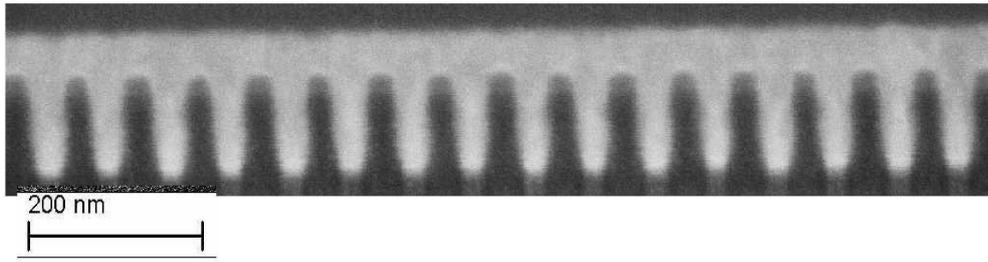
도면15



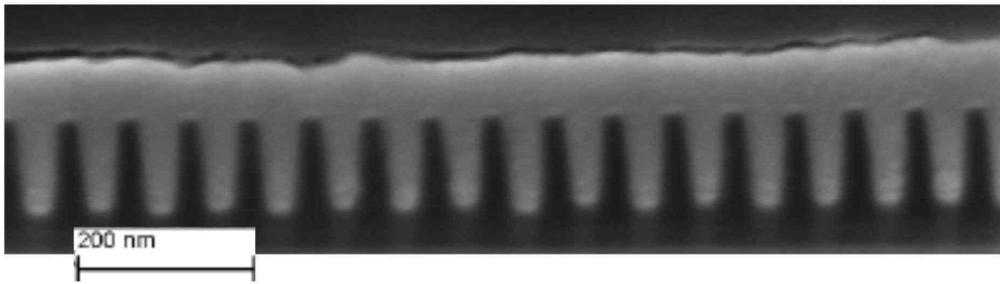
도면16



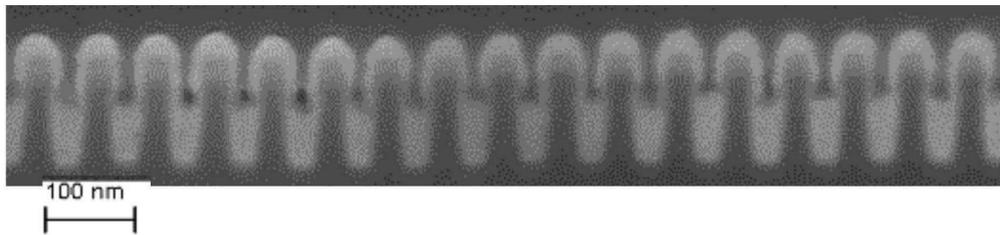
도면17



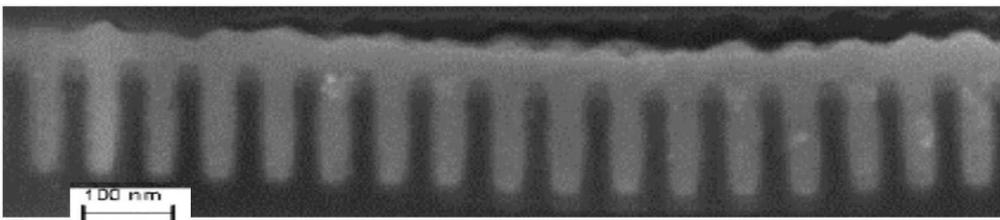
도면18



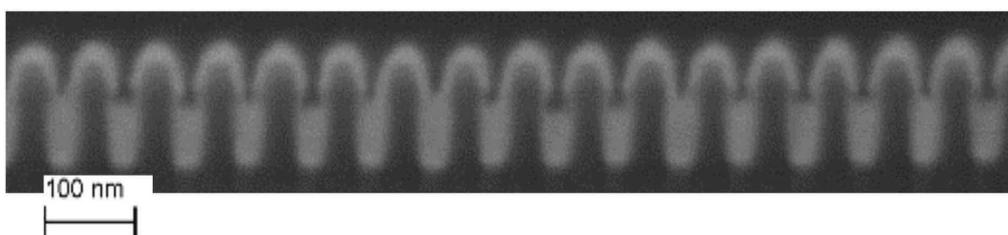
도면19a



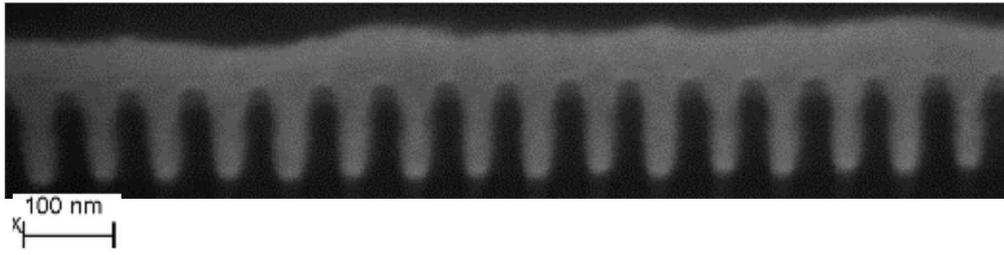
도면19b



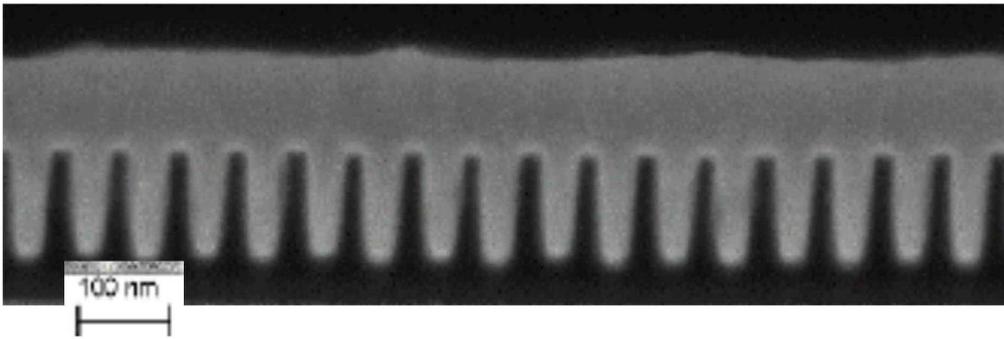
도면20a



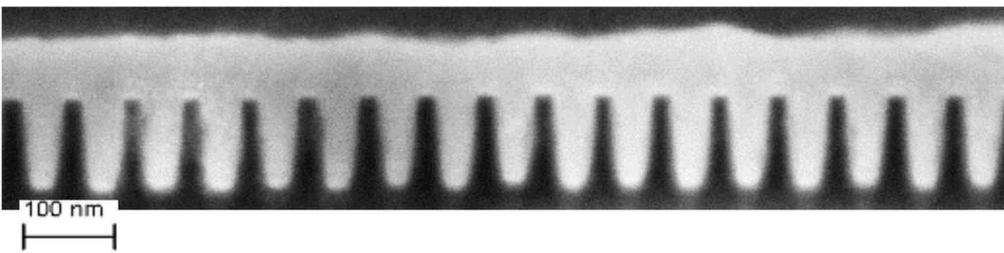
도면20b



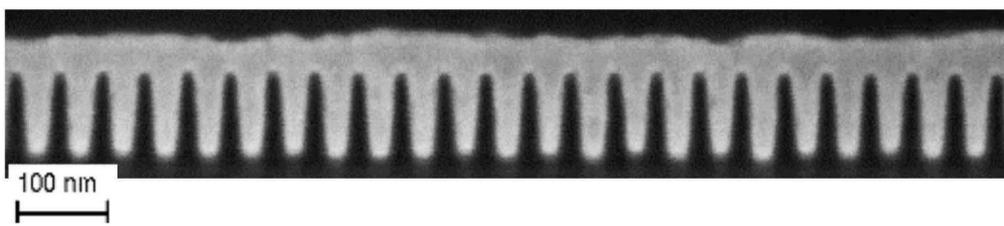
도면21



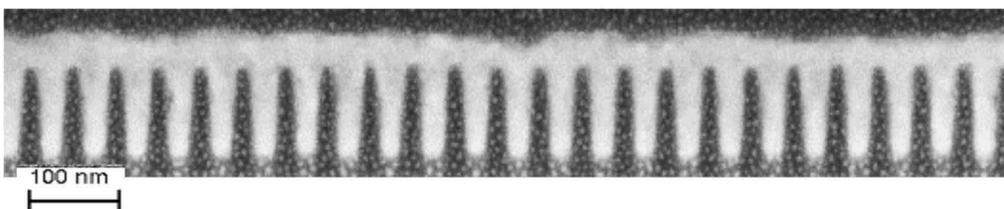
도면22



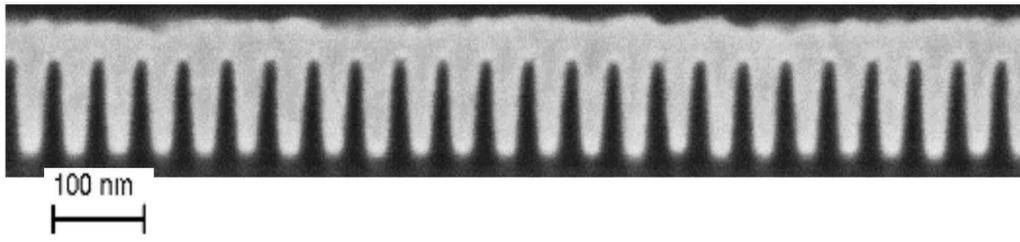
도면23



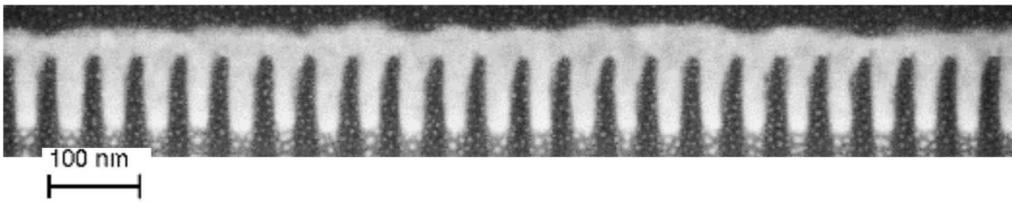
도면24



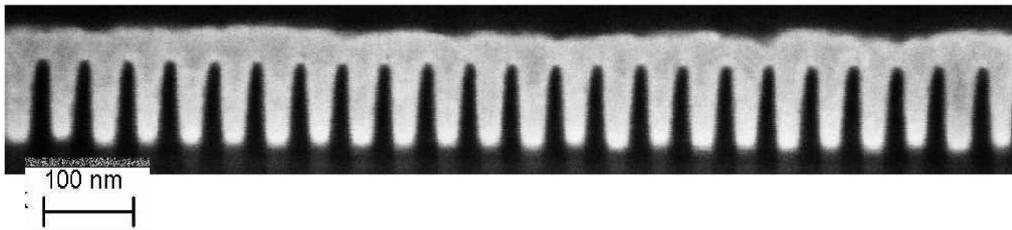
도면25



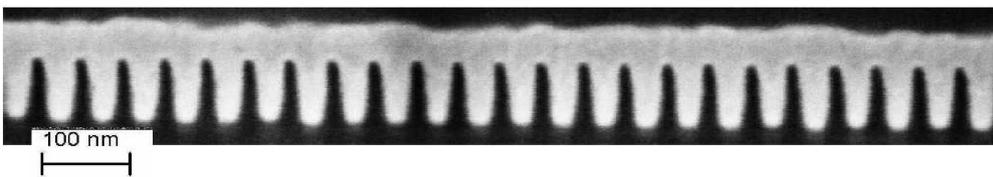
도면26



도면27



도면28



도면29

