



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112746292 B

(45) 授权公告日 2023.04.28

(21) 申请号 202011542548.0

审查员 李淑娟

(22) 申请日 2020.12.21

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 112746292 A

(43) 申请公布日 2021.05.04

(73) 专利权人 上海新阳半导体材料股份有限公司

地址 201616 上海市松江区思贤路3600号

(72) 发明人 王溯 孙红旗 田梦照 李鹏飞

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283
专利代理师 王卫彬 陈卓

(51) Int.Cl.

C25D 3/38 (2006.01)

H01L 21/768 (2006.01)

H05K 3/18 (2006.01)

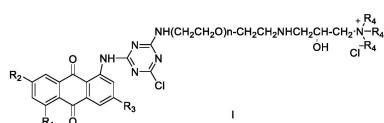
权利要求书3页 说明书8页

(54) 发明名称

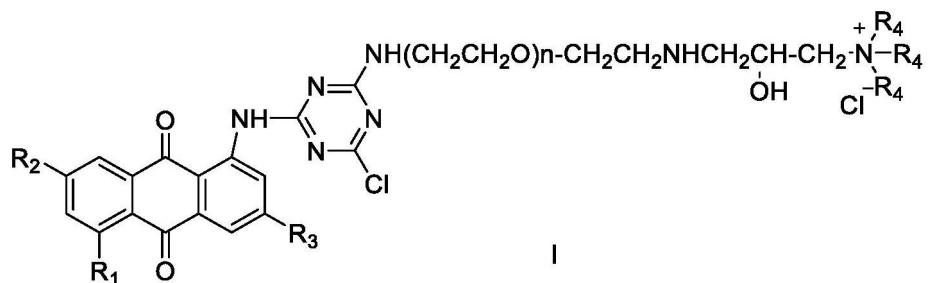
一种芯片铜互连电镀添加剂、其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种芯片铜互连电镀添加剂、其制备方法和应用。本发明采用如式I所示的化合物作为芯片铜互连电镀添加剂,将制得的金属电镀组合物进行电镀后,所形成的镀层可具有如下至少一优点:无空洞和缺陷、镀层杂质低、均镀性佳、结构致密、表面粗糙度小。



1. 一种金属电镀组合物, 其特征在于, 所述金属电镀组合物的原料包括芯片铜互连电镀添加剂和金属电镀铜液; 所述的芯片铜互连电镀添加剂为式I化合物:

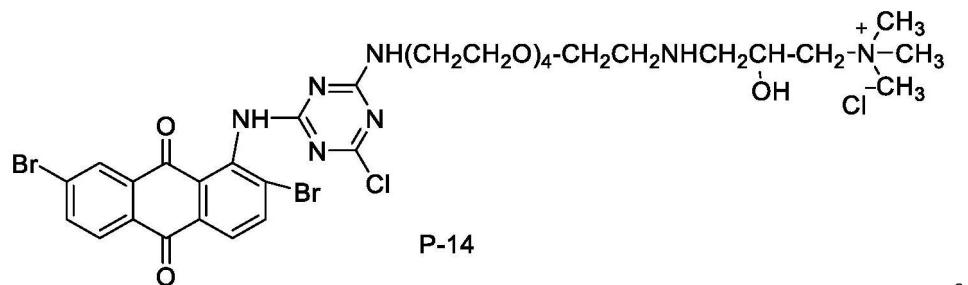


其中, R_1 、 R_2 、 R_3 独立地为H或卤素;

R_4 为C₁~C₄烷基;

n为3~10中的整数;

或者, 所述的芯片铜互连电镀添加剂为



2. 如权利要求1所述的金属电镀组合物, 其特征在于, 当 R_1 、 R_2 、 R_3 为卤素时, 所述的卤素为F、Cl、Br或I;

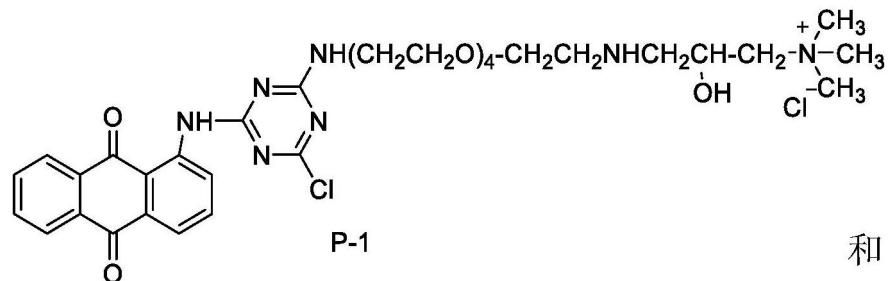
和/或, R_4 为甲基、乙基、丙基或丁基;

和/或, n为4。

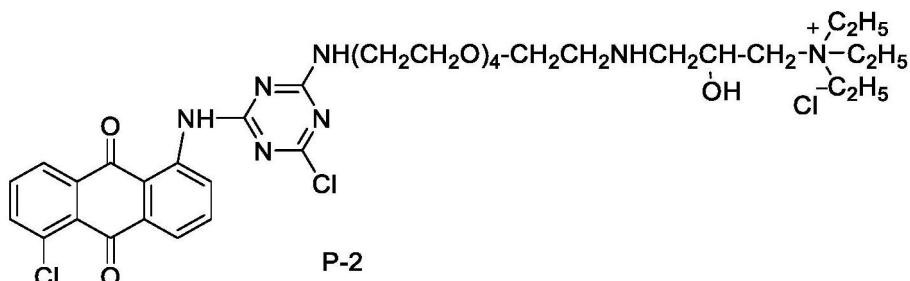
3. 如权利要求1所述的金属电镀组合物, 其特征在于, 当 R_1 、 R_2 、 R_3 为卤素时, 所述的卤素为Cl或Br;

和/或, R_4 为甲基或乙基。

4. 如权利要求1所述的金属电镀组合物, 其特征在于, 所述的式I化合物为:



和



中的一个或多个。

5.如权利要求1所述的金属电镀组合物,其特征在于,所述的金属电镀铜液包含铜盐、酸性电解质、卤离子源和水。

6. 如权利要求5所述的金属电镀组合物,其特征在于,所述的铜盐为:硫酸铜、卤化铜、乙酸铜、硝酸铜、氟硼酸铜、烷基磺酸铜、芳基磺酸铜、氨基磺酸铜和葡糖酸铜中的一种或多种;

和/或,所述铜盐中铜离子的摩尔浓度为0.15-2.85mol/L;

和/或，所述酸性电解质为硫酸、磷酸、乙酸、氟硼酸、氨基磺酸、烷基磺酸、芳基磺酸和氢氯酸中的一种或多种；

和/或，所述酸性电解质在每升所述金属电镀组合物中的质量为1-300g；

和/或，所述卤离子源为氯离子源；

和/或，所述卤离子源的卤离子的浓度为0-100ppm；

和/或,所述金属电镀液由牌号为SYSD2110的电镀铜液提供;

和/或,所述的金属电镀组合物的原料还包括加速剂;

和/或，所述的金属电镀组合物的原料还包括抑制剂。

7.如权利要求6所述的金属电镀组合物,其特征在于,所述的烷基磺酸铜为甲烷磺酸铜、乙烷磺酸铜和丙烷磺酸铜中的一种或多种:

和/或，所述芳基磺酸铜为苯基磺酸铜、苯酚磺酸铜和对甲苯磺酸铜中的一种或多种；

和/或，所述烷基磺酸为甲烷磺酸、乙烷磺酸、丙烷磺酸和三氟甲烷磺酸中的一种或多种：

和/或，所述芳基磺酸为苯基磺酸、苯酚磺酸和甲苯磺酸中的一种或多种；

和/或，所述氯离子源为氯化铜、氯化锡和氯氯酸中的一种或多种；

和/或，所述卤离子源的卤离子的浓度为50-100ppm；

和/或，所述的加速剂为产品型号为UPD3115A、N,N-二甲基-二硫基氨基甲酸-(3-磺丙基)酯、3-巯基-丙基磺酸-(3-磺丙基)酯、3-巯基-丙基磺酸纳盐、碳酸二硫基-o-乙酯-s-酯与3-巯基-1-丙烷磺酸钾盐、双磺丙基二硫化物、3-(苯并噻唑基-s-巯基)丙基磺酸钠盐、吡啶鎓丙基磺基甜菜碱、1-钠-3-巯基丙烷-1-磺酸酯、N,N-二甲基-二硫基氨基甲酸-(3-磺乙基)酯、3-巯基-乙基丙基磺酸-(3-磺乙基)酯、3-巯基乙基磺酸钠盐、碳酸-二硫基-o-乙酯-s-酯与3-巯基-1-乙烷磺酸钾盐、双磺乙基二硫化物、3-(苯噻唑基-s-巯基)乙基磺酸钠盐、吡啶鎓乙基磺基甜菜碱和1-钠-3-巯基乙烷-1-磺酸酯中的一种或多种；

和/或，所述的抑制剂为UPD3115S、聚丙二醇共聚物、聚乙二醇共聚物、环氧乙烷-环氧丙烷共聚物和丁醇环氧乙烷-环氧丙烷共聚物中的一种或多种；

和/或,当所述的抑制剂为丁醇-环氧乙烷-环氧丙烷时,所述的抑制剂的重均分子量为500~20000;

和/或,所述的加速剂的用量为5~500ppm;

和/或,所述的抑制剂的用量为50~5000ppm;

和/或,所述的芯片铜互连电镀添加剂的用量为0.5~50ppm。

8. 如权利要求7所述的金属电镀组合物,其特征在于,所述的加速剂为UPD3115A、N,N-二甲基-二硫基氨基甲酸-(3-磺丙基)酯、1-钠-3-巯基丙烷-1-磺酸酯和3-(苯并噻唑基-s-硫基)丙基磺酸钠盐中的一种或多种;

和/或,所述的抑制剂为UPD3115S和丁醇-环氧乙烷-环氧丙烷中的一种或多种;

和/或,当所述的抑制剂为丁醇-环氧乙烷-环氧丙烷时,所述的抑制剂的重均分子量为500~20000;

和/或,所述的加速剂的用量为10ppm、50ppm或100ppm;

和/或,所述的抑制剂的用量为100ppm、500ppm或1000ppm;

和/或,所述的芯片铜互连电镀添加剂的用量为1ppm、5ppm或10ppm。

9. 如权利要求7所述的金属电镀组合物,其特征在于,当所述的抑制剂为丁醇-环氧乙烷-环氧丙烷时,所述的抑制剂的重均分子量为1000、3000或10000。

10. 如权利要求1所述的金属电镀组合物,其特征在于,所述的金属电镀组合物由金属电镀铜液、芯片铜互连添加剂、加速剂和抑制剂组成,其中所述的金属电镀铜液、芯片铜互连添加剂如权利要求1-9中任一项所述,所述加速剂和抑制剂如权利要求7或8所述。

11. 如权利要求1所述的金属电镀组合物,其特征在于,所述的金属电镀组合物的制备方法包括以下步骤:将各原料组分混合均匀即可。

12. 一种如权利要求1~11任一项所述的金属电镀组合物在印刷电路板电镀和集成电路铜互连电镀工艺中的应用。

一种芯片铜互连电镀添加剂、其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种芯片铜互连电镀添加剂、其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 随着超大规模集成电路(VLSI)和特大规模集成电路(ULSI)的发展,集成度不断提高,电路元件越来越密集,芯片互连成为影响芯片性能的关键因素。这些互连结构的可靠性对VLSI和ULSI的成功和电路密度的提高起着非常重要的作用。然而,由于电路系统的尺寸限制,VLSI和ULSI技术中互连线的尺寸缩小对加工能力提出了额外的要求。这种要求包括多层面、高深宽比结构特征的精确加工等。

[0003] 随着电路密度增加,互连线的线宽、接触通孔大小及其他特征尺寸都将随之减小,而介电层的厚度却不能随之等比例的缩小,结果就是特征深宽比增大。其次,在集成电路后道工艺中,铜已经逐渐取代铝成为超大规模集成电路互连中的主流互连技术所用材料。在目前的芯片制造中,芯片的布线和互连几乎全部是采用铜镀层。如今逻辑芯片技术节点已发展到28nm及以下的技术水平,而市场上针对此技术水平铜互连电镀添加剂的产品却凤毛麟角,关于此类产品的国产化之路异常艰辛。

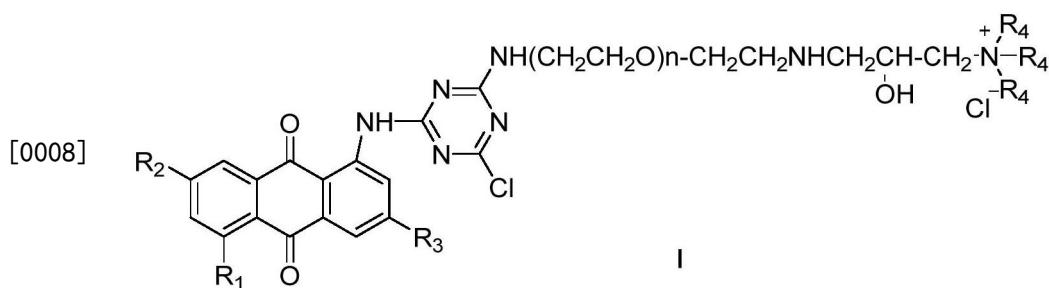
[0004] 然而随着集成电路技术节点不断往前推进,对纳米级孔洞的填充要求越来越严格。各国研发人员争相研究可实现无空洞和缺陷、镀层杂质低、均镀性佳、结构致密、表面粗糙度小的电镀方法、电镀液及添加剂。

[0005] 一般来说,用于铜镀的整平剂提供跨越衬底表面的沉积物的更好的调平,但往往会造成电镀液的均镀能力。均镀能力被定义为孔中心铜沉积物厚度与其表面处厚度的比率。

发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题是为了解决现有技术中金属电镀组合物进行电镀时存在的产生空洞和缺陷、镀层杂质高、均镀性差、结构稀疏、表面粗糙度等一个或多个缺陷,而提供一种芯片铜互连电镀添加剂、含其的金属电镀组合物及其制备方法和应用。使用本发明的芯片铜互连电镀添加剂具有如下至少一优点:无空洞和缺陷、镀层杂质低、均镀性佳、结构致密、表面粗糙度小。

[0007] 本发明提供了一种如式I所示的化合物作为芯片铜互连电镀添加剂的应用:



[0009] 其中,R₁、R₂、R₃独立地为H或卤素;

[0010] R₄为C₁~C₄烷基；

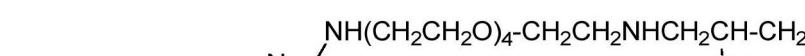
[0011] n为3~10中的整数。

[0012] 本发明一些实施方案中,当R₁、R₂、R₃为卤素时,所述的卤素可以为F、Cl、Br或I,例如Cl或Br。

[0013] 本发明一些实施方案中, R_1 为甲基、乙基、丙基或丁基, 例如甲基或乙基。

[0014] 本发明一些实施方案中, n 为 4。

[0015] 本发明一些实施方案中，所述的式I化合物可以为：

[0017] 



$$\text{NH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_4\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{N}^+ \text{---} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{---} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$$
中的一个或多个。

[0018] 本发明一些实施方案中，所述的芯片铜互连电镀添加剂应用于金属电镀组合物。

[0019] 本发明一些实施方案中,所述的金属电镀组合物可以如下文所述。

[0020] 本发明还提供了一种金属电镀组合物，其中，所述的金属电镀组合物的原料包括金属电镀铜液和如上所述的芯片铜互连电镀添加剂。

[0021] 本发明一些实施方案中，所述的金属电镀铜液包含铜盐、酸性电解质、卤离子源和水。

[0022] 本发明一些实施方案中，所述的铜盐可为：硫酸铜、卤化铜、乙酸铜、硝酸铜、氟硼酸铜、烷基磺酸铜、芳基磺酸铜、氨基磺酸铜和葡糖酸铜中的一种或多种；所述的烷基磺酸

铜较佳地选自甲烷磺酸铜、乙烷磺酸铜和丙烷磺酸铜中的一种或多种；所述芳基磺酸铜较佳地选自苯基磺酸铜、苯酚磺酸铜和对甲苯磺酸铜中的一种或多种。所述铜盐中铜离子的摩尔浓度为0.15-2.85mol/L。

[0023] 本发明一些实施方案中，所述酸性电解质可为硫酸、磷酸、乙酸、氟硼酸、氨基磺酸、烷基磺酸、芳基磺酸和氢氯酸中的一种或多种。所述烷基磺酸较佳地选自甲烷磺酸、乙

烷磺酸、丙烷磺酸和三氟甲烷磺酸中的一种或多种；所述芳基磺酸较佳地选自苯基磺酸、苯酚磺酸和甲苯磺酸中的一种或多种。每升所述金属电镀组合物中，所述酸性电解质的质量较佳地为1-300g。

[0024] 本发明一些实施方案中，所述卤离子源可为氯离子源，所述氯离子源较佳地选自氯化铜、氯化锡和氢氯酸中的一种或多种。所述卤离子源的卤离子的浓度较佳地为0-100ppm，更佳地为50-100ppm。

[0025] 本发明一些实施方案中，所述电镀铜液较佳地由牌号为SYS^D2110的电镀铜液提供，其生产厂家为上海新阳半导体材料股份有限公司。SYS^D 2110的制备可参照中国专利CN100529194C公开的方法来制备。

[0026] 本发明一些实施方案中，所述的金属电镀组合物的原料还包括加速剂。所述的加速剂可为本领域常规的加速剂，例如产品型号为UPD3115A（其购自上海新阳半导体公司）、N,N-二甲基-二硫基氨基甲酸-(3-磺丙基)酯、3-巯基-丙基磺酸-(3-磺丙基)酯、3-巯基-丙基磺酸纳盐、碳酸二硫基-o-乙酯-s-酯与3-巯基-1-丙烷磺酸钾盐、双磺丙基二硫化物、3-(苯并噻唑基-s-巯基)丙基磺酸钠盐、吡啶鎓丙基磺基甜菜碱、1-钠-3-巯基丙烷-1-磺酸酯、N,N-二甲基-二硫基氨基甲酸-(3-磺乙基)酯、3-巯基-乙基丙基磺酸-(3-磺乙基)酯、3-巯基乙基磺酸钠盐、碳酸-二硫基-o-乙酯-s-酯与3-巯基-1-乙烷磺酸钾盐、双磺乙基二硫化物、3-(苯噻唑基-s-巯基)乙基磺酸钠盐、吡啶鎓乙基磺基甜菜碱和1-钠-3-巯基乙烷-1-磺酸酯中的一种或多种，又例如UPD3115A、N,N-二甲基-二硫基氨基甲酸-(3-磺丙基)酯、1-钠-3-巯基丙烷-1-磺酸酯和3-(苯并噻唑基-s-巯基)丙基磺酸钠盐中的一种或多种。

[0027] 本发明一些实施方案中，所述的金属电镀组合物的原料还包括抑制剂。所述的抑制剂可为本领域常规的抑制剂，例如产品型号为UPD3115S（其购自上海新阳半导体公司）、聚丙二醇共聚物、聚乙二醇共聚物、环氧乙烷-环氧丙烷(E0/P0)共聚物和丁醇环氧乙烷-环氧丙烷共聚物中的一种或多种，又例如UPD3115S和丁醇-环氧乙烷-环氧丙烷中的一种或多种。

[0028] 本发明中，当所述的抑制剂为丁醇-环氧乙烷-环氧丙烷时，所述的抑制剂的重均分子量可为500~20000，例如1000、3000或10000。

[0029] 本发明中，所述的加速剂的用量可为本领域的常规用量，例如5~500ppm，又例如10ppm、50ppm或100ppm。

[0030] 本发明中，所述的抑制剂的用量可为本领域的常规用量，例如50~5000ppm，又例如100ppm、500ppm或1000ppm。

[0031] 本发明中，所述的芯片铜互连电镀添加剂的用量可为本领域的常规用量，例如0.5~50ppm，又例如1ppm、5ppm或10ppm。

[0032] 本发明还提供了一种金属电镀组合物，其由金属电镀铜液、芯片铜互连电镀添加剂、加速剂和抑制剂组成，所述金属电镀铜液、芯片铜互连电镀添加剂、加速剂和抑制剂的定义均如上所述。

[0033] 本发明提供了一种所述的金属电镀组合物的制备方法，包括如下步骤：将各原料组分混合均匀。

[0034] 本发明提供了一种所述的金属电镀组合物在印刷电路板电镀和集成电路铜互连电镀工艺中的应用，所述的应用较佳地包括如下步骤：

[0035] (1) 将待电镀的衬底与前述金属电镀组合物接触；

[0036] (2) 施加电流进行电镀即可。

[0037] 步骤(1)中，所述衬底可为本领域常规使用的任何衬底，较佳地为印刷电路板或集成电路的晶片或芯片。

[0038] 步骤(2)中，所述电镀的电流密度可为本领域常规，较佳地为0.1-10ASD，更佳地为0.3-5ASD，进一步更佳地为0.5-1.5ASD；

[0039] 步骤(2)中，所述电镀的时间可为本领域常规，较佳地为53-110s，较佳地为80-110s；

[0040] 步骤(2)中，所述电镀的温度可为本领域常规，较佳地为10-65℃，更佳地为10-35℃，进一步更佳地为20-30℃。

[0041] 在本发明中的一优选实施例中，所述应用较佳地采用三步法进行：

[0042] 第一步的电流密度为0.3-0.8ASD，更佳地为0.65ASD，电镀时间为3-20s，更佳地为5s，电镀温度为10-65℃，更佳地为10-35℃，进一步更佳地为20-30℃，例如可为25℃；

[0043] 第二步的电流密度为0.5-1.5ASD，更佳地为1.0ASD，电镀时间为30-50s，更佳地为45s，电镀温度为10-65℃，更佳地为10-35℃，进一步更佳地为20-30℃，例如可为25℃；

[0044] 第三步的电流密度为1-10ASD，更佳地为6ASD，电镀时间为30-50s，佳地为38s，电镀温度为10-65℃，更佳地为10-35℃，进一步更佳地为20-30℃，例如可为25℃。

[0045] 本发明采用具有式I结构的化合物作为芯片铜互连电镀添加剂，可实现无空洞和缺陷、镀层杂质低、均镀性佳、结构致密、表面粗糙度小中的一个或多个效果。此外，所述电镀铜液组合物可具有良好的热可靠性和均镀能力，能够解决孔口封口的问题，具有较好的工业应用价值。

[0046] 本发明中，除非上下文另作明确指示，否则以下缩写应具有以下含义：A=安培；A/dm²=安培每平方分米=ASD；℃=摄氏度；ppm=百万分率。除非另外指出，否则所有量都是质量百分比。所有数值范围都是包括性的并且可按任何顺序组合，但这类数值范围限于总计100%。

[0047] 本发明中，“特征”是指衬底上的几何结构。“孔口”是指包括通孔和盲通道的凹陷特征。

[0048] 本发明中，“重均分子量”是指聚合物中用不同分子量的分子重量平均的统计平均分子量。

[0049] 在不违背本领域常识的基础上，上述各优选条件，可任意组合，即得本发明各较佳实例。

[0050] 本发明所用试剂和原料均市售可得。

具体实施方式

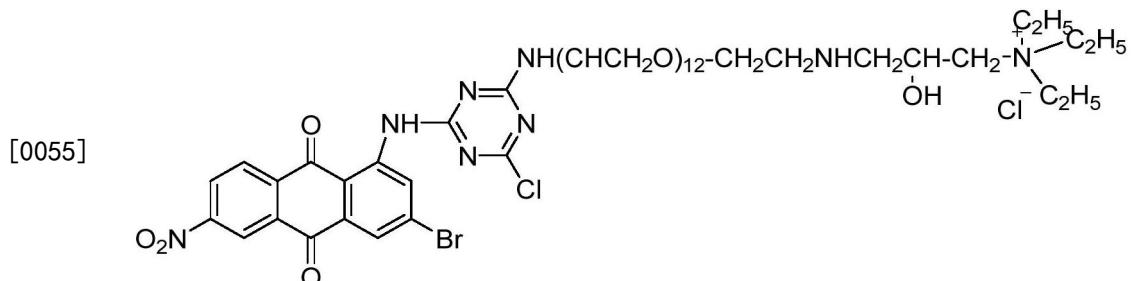
[0051] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明，但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法，按照常规方法和条件，或按照商品说明书选择。

[0052] 制备实施例金属电镀组合物1-7及对比金属电镀组合物1-6的制备

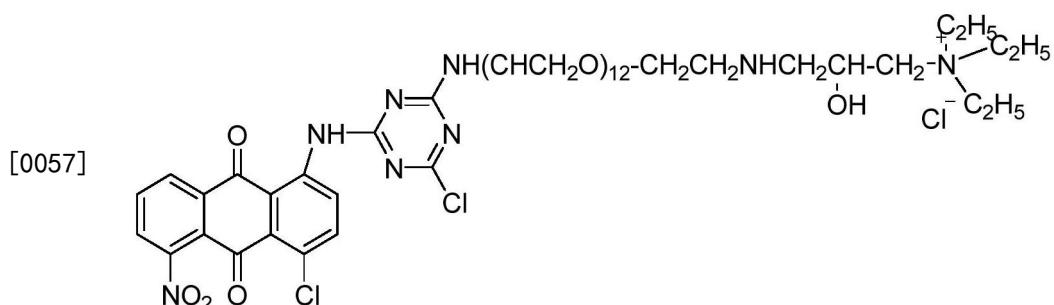
[0053] 金属电镀组合物1-7及对比金属电镀组合物1-6的组分及用量见表1，将电镀铜液、

整平剂、加速剂和抑制剂混合即可。所述金属离子源和所述电解质由牌号为SYS^D2110的电镀铜液提供,购自上海新阳半导体材料股份有限公司。牌号为UPD3115A的加速剂,购自上海新阳半导体材料有限公司。牌号为UPD3115S的抑制剂,购自上海新阳半导体材料有限公司。

[0054] 化合物P-15



[0056] 化合物P-16



[0058] 表1

编号	电镀铜液	加速剂	抑制剂	整平剂	电镀铜液用量	加速剂用量	抑制剂用量	整平剂用量
实施例 1	SYS ^D 2110	UPD3115A	UPD3115S	化合物 P-1	1升	10ppm	100ppm	1ppm
实施例 2	SYS ^D 2110	UPD3115A	UPD3115S	化合物 P-1	1升	50ppm	500ppm	5ppm
实施例 3	SYS ^D 2110	UPD3115A	UPD3115S	化合物 P-1	1升	100ppm	1000ppm	10ppm
实施例 4	SYS ^D 2110	N, N-二甲基-二硫基氨基甲酸-(3-磺丙基)酯	丁醇-环氧乙烷-环氧丙烷, Mw=1000	化合物 P-2	1升	10ppm	100ppm	1ppm
实施例 5	SYS ^D 2110	1-钠-3-巯基丙烷-1-磺酸酯	丁醇-环氧乙烷-环氧丙烷, Mw=3000	化合物 P-2	1升	50ppm	500ppm	5ppm

[0060]	实施例 6	SYS ^D 2110	3- (苯并噻唑基-s-硫基) 丙基磺酸钠盐	丁醇-环氧乙烷-环氧丙烷, Mw=10000	化合物 P-2	1 升	100ppm	1000ppm	10ppm
	实施例 7	SYS ^D 2110	UPD3115A	UPD3115S	化合物 P-14	1 升	10ppm	100ppm	1ppm
	对比例 1	SYSD2110	UPD3115A	UPD3115S	化合物 P-15	1 升	10ppm	100ppm	1ppm
	对比例 2	SYSD2110	UPD3115A	UPD3115S	化合物 P-15	1 升	50ppm	500ppm	5ppm
	对比例 3	SYSD2110	UPD3115A	UPD3115S	化合物 P-15	1 升	100ppm	1000ppm	10ppm
	对比例 4	SYSD2110	N, N-二甲基-二硫基氨基甲酸-(3-磺丙基) 酯	丁醇-环氧乙烷-环氧丙烷 Mw=10000	化合物 P-16	1 升	10ppm	100ppm	1ppm
	对比例 5	SYSD2110	1-钠-3-巯基丙烷-1-磺酸酯	丁醇-环氧乙烷-环氧丙烷 Mw=3000	化合物 P-16	1 升	50ppm	500ppm	5ppm
	对比例 6	SYSD2110	3- (苯并噻唑基-s-硫基) 丙基磺酸钠盐	丁醇-环氧乙烷-环氧丙烷 Mw=10000	化合物 P-16	1 升	100ppm	1000ppm	10ppm

[0061] 应用实施例1-7和对比应用实施例1-6

[0062] 在本发明中,应用实施例1-7和对比应用实施例1-6分别采用金属电镀组合物1-7和对比金属电镀组合物1-6进行。

[0063] 电镀参数如表2所示。

[0064] 表2

电镀基材为有 PVD 种子层的图形化晶片, 其上开口宽度 尺寸特征在 45nm 左右			
电镀参数	电流密度	电镀时间	电镀温度
第一步	0.65asd	5s	25°C
第二步	1asd	45s	25°C
第三步	6asd	38s	25°C

[0067] 电镀测试步骤如表3所示。

[0068] 表3

[0069]	镀层杂质含量	sims 仪器分析
	第一步的填充率	第一步结束后, 针对电镀后的晶片切片用 SEM 观察填充率
	第二步结束后孔口凸起观察	第二步结束后, 针对电镀后的晶片切片用 SEM 观察
	电镀表面粗糙度观察	第三步结束后, 电镀表面用 SEM 观察
	第三步结束后孔口凸起观察	第三步结束后, 针对电镀后的晶片切片用 SEM 观察
	填充孔洞观察	第三步结束后, 针对电镀后的晶片切片用 SEM 观察
	结构致密性观察	第三步结束后, 针对电镀后的晶片切片用 SEM 观察

[0070] 应用效果镀层杂质含量参见表4。

[0071] 表4

对应实施例的金 属电镀组合物	镀层杂质含量 (ppm)					
	C	S	N	O	Cl	总
实施例 1	1.8	0.22	2.68	2.31	1.93	8.94
实施例 2	1.96	0.1	1.43	0.11	1.77	5.37
实施例 3	0.39	0.19	0.19	3.06	0.97	4.8
实施例 4	0.69	0.02	2.71	3.36	1.47	8.25
实施例 5	1.08	0.17	0.11	0.22	0.34	1.92
实施例 6	0.37	0.23	0.14	1.52	0.14	2.4
实施例 7	1.74	0.1	2.23	3.18	1.46	8.71
对比例 1	2.99	1.42	4.23	5.99	7.37	22
对比例 2	2.21	2.61	4.47	11.78	4.41	25.48
对比例 3	2.4	1.67	3.18	14.98	5.47	27.7
对比例 4	2.42	1.84	4.06	18.29	6.62	33.23
对比例 5	2.82	1.97	2.32	8	7.9	23.01
对比例 6	2.82	0.67	2.22	9.91	3.69	19.31

[0073] 填充率、空洞情况、结构致密性、表面粗糙度采用SEM电子显微镜观察, 实验结果见表5。

[0074]

对应实施例的金属电镀组合物	第一步的填充率	第 2 步结束 后孔口有无 凸起观察	电镀表面 粗糙度观 察	第三步结 束后孔口 有无凸起 观察	填充有无孔 洞观察	结构致密性 观察
实施例 1	100%	无	光滑	无	无	致密
实施例 2	100%	无	光滑	无	无	致密
实施例 3	100%	无	光滑	无	无	致密
实施例 4	100%	无	光滑	无	无	致密
实施例 5	100%	无	光滑	无	无	致密
实施例 6	100%	无	光滑	无	无	致密
实施例 7	100%	无	光滑	无	无	致密
对比例 1	88%	无	略粗糙	无	无	致密
对比例 2	62%	无	略粗糙	无	无	致密
对比例 3	62%	无	略粗糙	无	无	致密
对比例 4	67%	有	较为粗糙	有	有	疏松
对比例 5	86%	有	较为粗糙	有	有	疏松
对比例 6	72%	有	较为粗糙	有	有	疏松